



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi con
gassificatori di biomasse: analisi dei sistemi di clean up del
gas e accoppiamento di un gassificatore di tecnologia
nazionale con uno stack di celle

A. Molino, G. Fiorenza

ALIMENTAZIONE DI CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI CON GASSIFICATORI
DI BIOMASSE: ANALISI DEI SISTEMI DI CLEAN UP DEL GAS E ACCOPPIAMENTO DI UN
GASSIFICATORE DI TECNOLOGIA NAZIONALE CON UNO STACK DI CELLE

A. Molino, G. Fiorenza, ENEA

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle
a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

INDICE

1. PREMESSA	4
2. ANALISI DELLE DIVERSE TECNOLOGIE PER LA PURIFICAZIONE DEL SYNGAS.....	5
2.1 Confronto dell'efficienza di rimozione dell'H ₂ S mediante diversi sorbenti.....	6
2.1.1 Effetto del rapporto ponderale di Biomassa da inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa da totale alimentata - Effetto di Pezzatura.....	9
2.1.2 Effetto del rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione - Effetto di Intensità di circolazione.....	10
2.1.3 Effetto dell'approccio nel reattore di equilibrio water-shift nel freeboard	10
2.1.4 Effetto del rapporto ponderale di Ossigeno/Biomassa da.....	12
2.1.5 Effetto del rapporto ponderale di vapore d'acqua/Biomassa da.....	13
2.1.6 Effetto della potenza termica persa dal gassificatore.....	14
2.1.7 Effetto del rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua e la Biomassa da.....	14
2.3 Metodi ad Assorbimento chimico della anidride carbonica e acido solfidrico ONE-STEP	16
2.3.1 Rimozione di acido solfidrico e anidride carbonica one step: Aspetti Termodinamici e Cinetici.....	19
2.3.2 Risultati sperimentali e conferma modellistica.....	22
2.3.3 Conclusioni	25
3 MODELLO TERMODINAMICO DI FUNZIONAMENTO GASSIFICATORE DI BIOMASSE-CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI	27
3.1 Descrizione dell'impianto con celle a combustibile	27
3.2 Modello della cella a carbonati fusi	28
3.3 Risultati del modello	29
3.4 Analisi di sensibilità.....	31
4 IMPLEMENTAZIONI IMPIANTISTICHE PER L'ALIMENTAZIONE DEL SYNGAS PRODOTTO DAL GASSIFICATORE HYDROSIN ALLA MCFC	34
5 ALLEGATI.....	35
Allegato 1: "Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l'accoppiamento con una cella a combustibile	35
Parte A: sviluppo del modello"	35
Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo(Univaq)	35
Allegato 2: "Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l'accoppiamento con una cella a combustibile	35
Parte A: sviluppo del modello,.....	35
Parte B: simulazioni in Chemcad"	35
Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo(Univaq)	35
Allegato 3: "Sistema di abbattimento gas acidi"	35
Gallucci Katia, Di Felice Luca, Foscolo Pier Ugo(Univaq)	35
Allegato 4: Progettazione esecutiva Impianto integrato Hydrosin/MCFC per la produzione di 125kWe – ENEA	35

Allegato 5: Piping Meccanico Impianto integrato Gassificatore di biomassa Hydrosin- cella a combustibile a carbonati fusi – ENEA.....	35
Allegato 6: Piping Elettro-strumentale Impianto integrato Gassificatore di biomassa Hydrosin- cella a combustibile a carbonati fusi – ENEA	35

1. PREMESSA

Nell'ambito del Piano annuale di realizzazione 2009 dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla ricerca di sistema elettrico, linea attività 5.2.5.11 sulle celle a combustibili, finalizzate alla possibilità di accoppiamento della MCFC con l'impianto di gassificazione, si è proposto lo sviluppo di una tecnologia basata sull'accoppiamento del gassificatore Hydrosyn con l'impianto cella a combustibile a carbonati fusi.

Il progetto Hydrosyn, tecnologia nata in ENEA, sulla base di prove sperimentali effettuate sull'impianto, ha permesso l'attuazione di interventi migliorativi che hanno portato alla forma attuale del reattore, brevettata nel 2008 dall'ENEA insieme con l'Università dell'Aquila. L'accoppiamento di tale impianto con la cella a combustibile a carbonati fusi da 125kWel in realizzazione nel C. R. ENEA Trisaia permetterebbe di avere una tecnologia tutta italiana per la trasformazione delle biomasse ed il suo utilizzo al fine della produzione di energia elettrica.

Il gassificatore a letto fluido utilizza una miscela di ossigeno-vapore che serve sia per la fluidizzazione del letto sia per la gassificazione. La portata nominale di biomassa (su base umida) è all'incirca pari a 220 kg/h; quella di gas combustibile prodotto è pari a 380 Nm³/h in condizioni di processo (T=850°C e P atmosferica, a meno dei ΔP). La miscela di syngas, grazie alla particolare geometria della sezione di fluidizzazione costituita da un corpo centrale suddiviso in due camere comunicanti, in virtù della diversa fluidizzazione imposta, inizia a circolare insieme al materiale costituente il letto (sabbia o olivina). Ciò favorisce lo scambio termico e quindi l'instaurarsi di una temperatura uniforme nel reattore, aumentando l'efficienza di gassificazione e dei contenuti in TAR. Il syngas così è idoneo all'utilizzo come corrente anodica per la MCFC.

Il presente obiettivo propone la valutazione delle alternative disponibili per la purificazione dei gas e la realizzazione di quanto necessario per il collegamento tra il gassificatore e la cella a combustibile a carbonati fusi.

2. ANALISI DELLE DIVERSE TECNOLOGIE PER LA PURIFICAZIONE DEL SYNGAS

Allo stato attuale la sezione di clean-up ha duplice funzione, da un lato di neutralizzare le sostanze acide formatesi nel processo di gassificazione a causa dell' ambiente riducente e della presenza di cloro e zolfo nella biomassa di partenza, quali l'acido solfidrico e l'acido cloridrico, e di abbattere il particolato presente nella corrente gassosa allo scopo di renderla idonea come corrente anodica da alimentare alla cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC), dall'altro, di evitare trascinamenti di tar che si formano durante l'intero processo.

Il syngas che lascia il gassificatore ad 850°C, contiene mediamente acido solfidrico e cloridrico con una concentrazione media di 250 e 100ppm rispettivamente viene, in primo luogo è raffreddato a 600°C ed è alimentato alla sezione di declorazione; per far ciò si utilizza ossido di calce, CaO con una dimensione media delle particelle di 40µm ed una temperatura compresa tra i 525°C e 620°C e pressioni tra i 100-200mbar.

La declorazione è stata effettuata usando della calce (CaO), ottenuta tramite calcinazione di calcare (CaCO₃), con le seguenti caratteristiche:

Lime characteristic	
density(Kg/dm ³)	3,35
proximate chemical composition	
CaO(%w)	90min
CO ₂ (%w)	3,5max
SiO ₂ (%w)	0,05max
S(%w)	0,05max
H ₂ O(%w)	1max
MgO(%w)	1,5max
Size(µm)	50-100

Tabella 1: Caratteristiche chimico-fisiche del materiale utilizzato per la declorosolforazione

La portata alimentata di calce alimentata è stata di 0,63Kg/h (0,57Kg/h di CaO) ed il rapporto molare sorbente/acido(Ca/(Cl+S)) è stato di circa 4,3.

Di seguito si riporta la tabella relativa all' efficienza di rimozione dello zolfo (SR) e all'efficienza di rimozione del cloro (CR) determinate con la variazione delle concentrazioni tra l'ingresso e l'uscita dello stadio:

Tindech.(°C)	508
Toutdech.(°C)	476
CaO(Kg/h)	0,57
H ₂ S(ppmv)	40
HCl(ppmv)	36
SR%	84
CR%	66

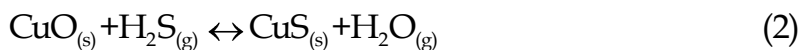
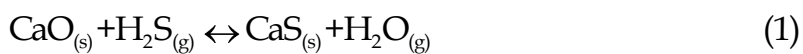
Tabella 2: Efficienza di rimozione delle specie acide presenti nel syngas

A valle della fase di desolforazione e declorazione vi è la fase di abbattimento del particolato che avviene mediante un ciclone al fine di raccogliere le particelle aerodisperse sfruttando la loro forza di inerzia. Mediante questo sistema si riesce a raggiungere efficienze di rimozione quasi totali del particolato.

2.1 Confronto dell'efficienza di rimozione dell'H₂S mediante diversi sorbenti

Lo studio termodinamico condotto nella seconda annualità dell'AdP ha preso in considerazione il confronto tra l'utilizzo di sorbenti a maggiore efficienza di rimozione rispetto all'ossido di calcio (Allegato 3) per ciò che concerne l'abbattimento dell'acido solfidrico.

Di seguito si riportano le reazioni prese in esame al fine di effettuare il confronto tra i sorbenti:



I calcoli termodinamici dimostrano che sorbenti a base di Ca non sono adatti ad alte temperature, al contrario si dimostra decisamente più efficace il CuO che sotto ogni condizione considerata sembrerebbe raggiungere contenuti di H₂S dell'ordine di 1 ppm o decimi di ppm.

E' stata considerato nello studio l'effetto della CO₂ del syngas e i connessi fenomeni di carbonatazione, i quali portano ad una diminuzione della capacità del sorbente, mentre la performance di sostanze sorbenti a base di CuO è dovuta ad un diverso meccanismo di assorbimento.

Tuttavia, il CuO è ridotto a Cu metallico dalla elevata presenza di H₂ nel syngas e, al fine di ottimizzare la purezza del gas, andrebbe investigato l'effetto della concentrazione di H₂ e della temperatura di processo.

I risultati dei calcoli di equilibrio mostrano che CuO potrebbe essere un sorbente adatto per la rimozione di H₂S, mentre l'azione di desolforazione del CaO viene limitata a causa dell'alta concentrazione di H₂O e della concentrazione di CO₂ presente nel syngas.

L'altro aspetto sempre legato al cleaning che è stato considerato nell'ambito dell'AdP 2009-2010 è legato alla presenza di tar nel gas di sintesi. Anche in tale ambito sono stati effettuati studi modellistica in ambiente ChemCAD dell'impianto Hydrosyn a letto fluidizzato internamente ricircolante.

Il modello è empirico-teorico, ovvero sono stati impiegati dati sperimentali, teorie termodinamiche e cinetiche per il suo sviluppo (Allegato 2). Il modello è organizzato in più sub-modelli al fine di essere più aderente alla architettura del reattore e ai diversi processi chimici (pirolisi, combustione, gassificazione). la camera a flusso discendente più ricca in vapore, è stata simulata da sub-unità che descrivono i processi di pirolisi della biomassa e di gassificazione del char, invece la camera a

flusso ascendente più ricca in ossigeno è stata simulata da una sub-unità che simula la combustione del char. Altre sub unità sono state utilizzate per simulare il free-board.

Complessivamente lo schema adottato per suddividere l'impianto Hydrosin in sub-unità è il seguente:

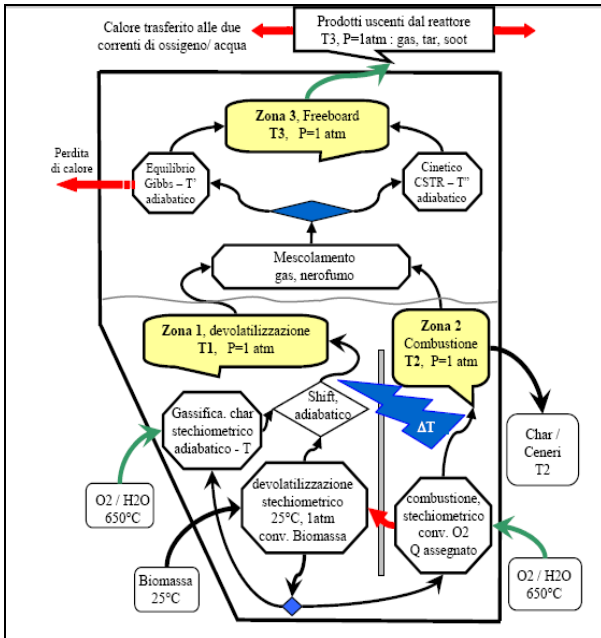


Figura 1: Schematizzazione dell'impianto Hydrosin

Sono state utilizzate, in prima approssimazione, leggi cinetiche tradizionali del primo ordine per le reazioni di formazione dei TAR simulati attraverso appositi reattori di formazione per poter descrivere il noto trend della diminuzione dei tar all'aumentare della temperatura dovranno essere caratterizzati da energie di attivazione virtuali negative, mantenendo la stesura del modello semplice e funzionale. Basteranno quindi almeno due serie di dati sperimentali a temperature diverse per poter determinare i parametri cinetici e rendere il modello predittivo per un particolare processo di gassificazione in questa tipologia del reattore.

Una soluzione apparentemente interessante ma alquanto inconveniente, per evitare di ricorrere ai reattori cinetici di formazione (reazioni di formazione), è quella di sostituirli con reattori cinetici di consumo tar con energie di attivazione positive che ancora conservano la capacità di fare previsioni in termini di temperature e tempi di residenza, ma ciò richiede di includere la formazione dei tar nelle zone di devolatilizzazione e/o di combustione nei reattori stechiometrici di decomposizione biomassa e/o di gassificazione char oppure direttamente nel freeboard. Tale soluzione è sempre realizzabile grazie alla struttura modulare del modello, ma rende il modello rigido e vincolato ad avere un numero limitato di specie rappresentative del tar, con ciascuna loro produzione iniziale a priori fissata.

La modellizzazione di scambio termico effettuata in termini di salto minimo della temperatura può ottenere la sua verifica ed il suo grado di approssimazione, dalla costruzione di un modello fluido dinamico a parametri distribuiti condotto in regime stazionario del letto fluidizzato circolante che tenga in conto dell'inerzia termica della sabbia, della geometria del gassificatore e dell'entità della circolazione.

Il risultato complessivo della modellazione numerica rappresenta la possibilità di poter prevedere la quantità e la tipologia del gas, del residuo solido, dei tar in ciascuna condizione di processo per il doppio letto fluido ricircolante Hydrosyn imponendo alcune implementazioni al codice di simulazione come di seguito descritto:

- Rendere le rese in char, tar e metano dipendenti dalle condizioni operative oltre dalle portate degli agenti gassificanti;
- l'approccio all'equilibrio della composizione di syngas dipendenti dalla temperatura e dai tempi di residenza nel reattore;
- Collegamento diretto con la tipologia del reattore a letto interconnesso circolante;
- l'influenza sul processo di gassificazione della pezzatura della biomassa alimentata;
- considerazione del char come un generico composto di C, H e O, anziché carbonio puro;
- considerazione dei tar, per includere senza limiti le specie desiderate con rese indipendenti ed non più limitati ad una singola specie chiave: naftalene;

Le basi fondamentali del modello sviluppato si appoggiano su un numero ristretto di parametri pari a quattro, cercando di riprendere tutti i processi fondamentali che avvengono all'interno del gassificatore, è stato privilegiato una modellizzazione modulare, suddividendo in un numero minimo di tre zone il gassificatore tale da permettere il loro miglioramento indipendente. Sono stati utilizzati, in linea con la geometria del gassificatore, strumenti termodinamici e cinetici nonché di calcolo numerico implementati tutti nel simulatore di chemcad(Allegato 1).

Di seguito saranno riportati i principali risultati ottenuti dalle simulazioni numeriche predittivi del comportamento del gassificatore in diverse condizioni di processo:

2.1.1 Effetto del rapporto ponderale di Biomassa da inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa da totale alimentata - Effetto di Pezzatura

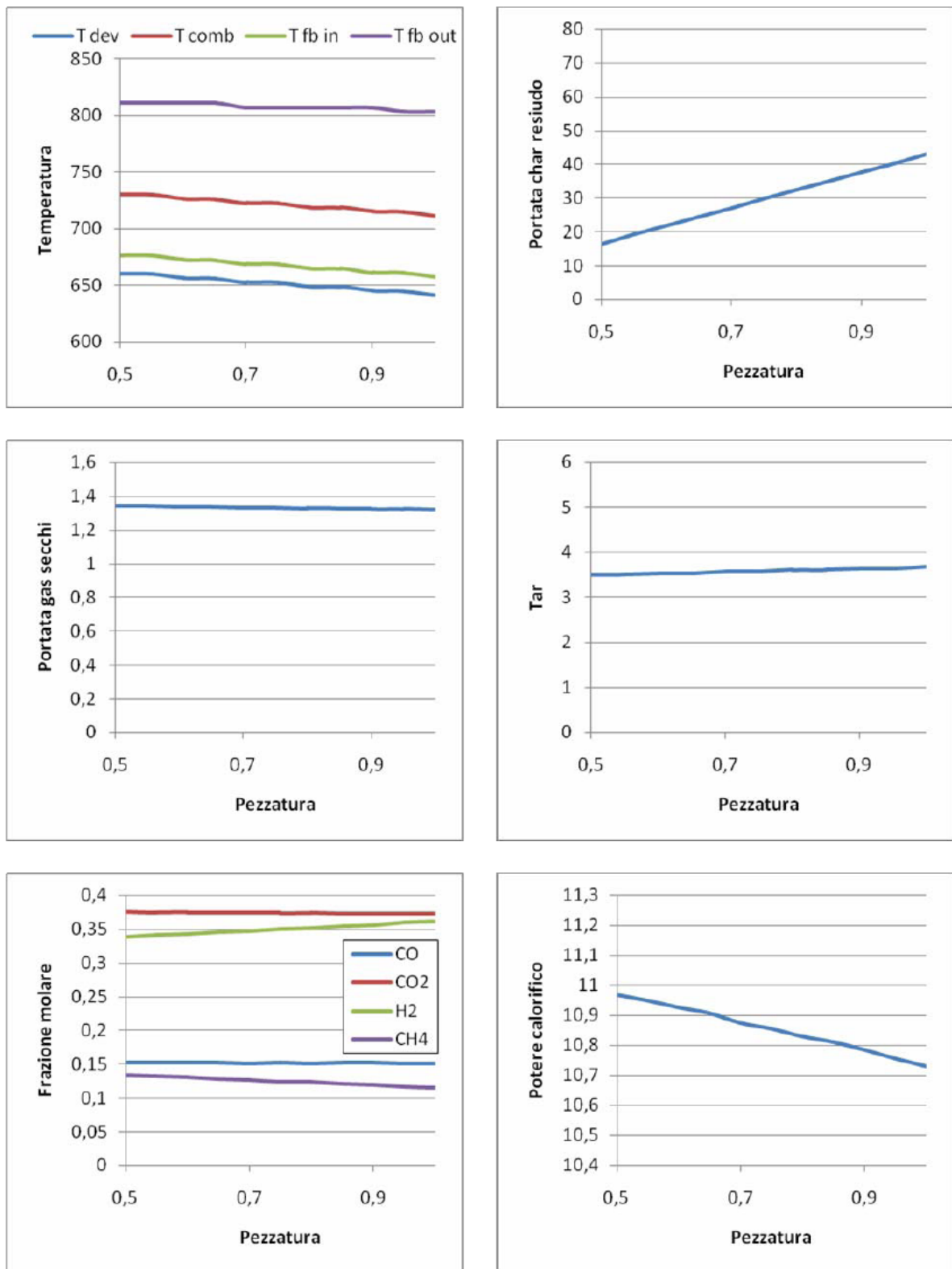


Figura 2: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto della pezzatura

2.1.2 Effetto del rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione - Effetto di Intensità di circolazione

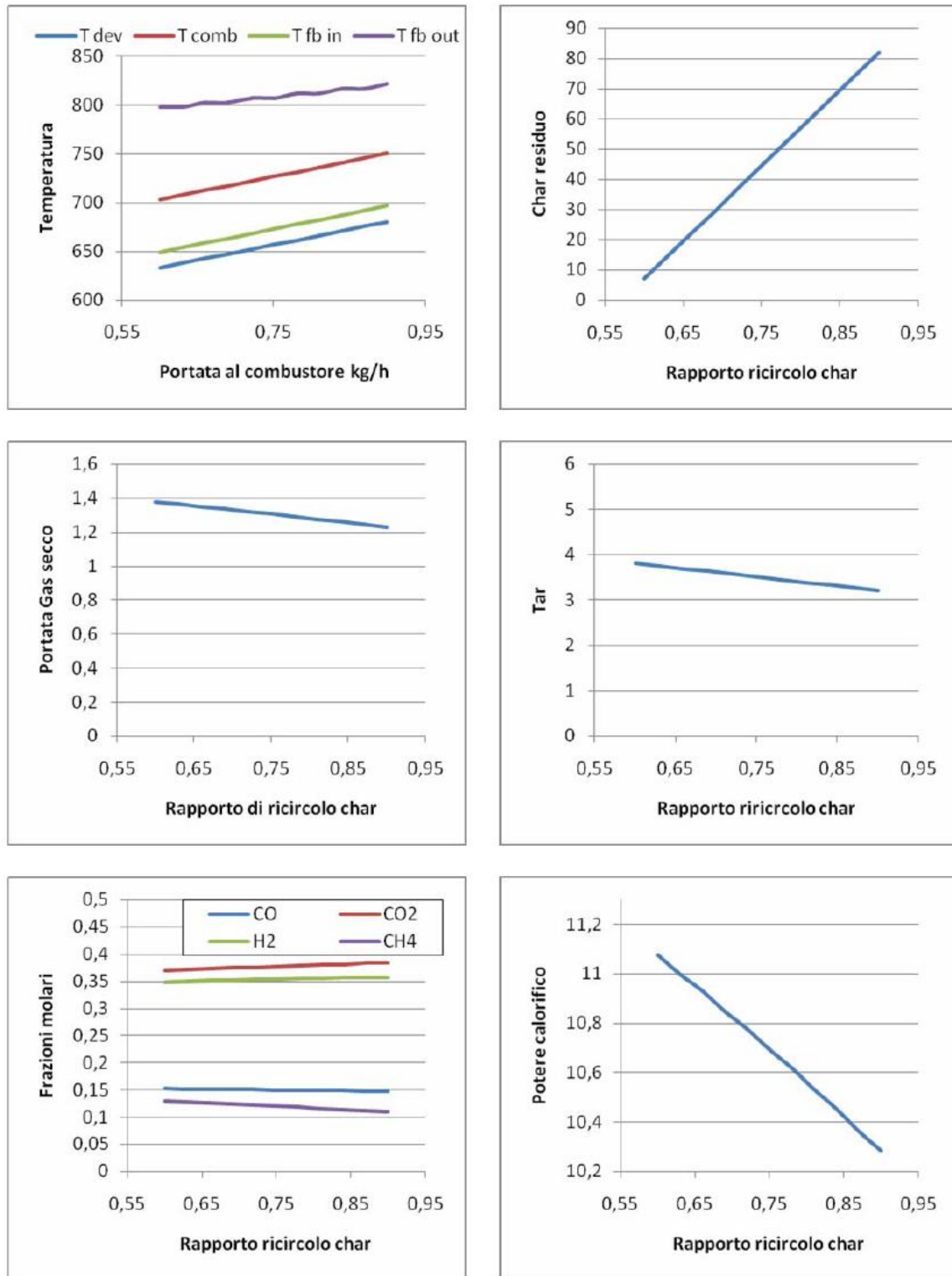


Figura 3: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto dell'intensità di circolazione

2.1.3 Effetto dell'approccio nel reattore di equilibrio water-shift nel freeboard

E' stata effettuata una simulazione per valutare l'effetto del parametro "approach" e cercare di riprendere la composizione del dry gas simili a quelle ottenibili mediante l'impianto di gassificazione Hydrosin(Allegato 2).

Sono stati utilizzati la temperatura riportata nel freebord, la stessa composizione per la biomassa e le stesse portate degli agenti gassificanti vapore d'acqua ed ossigeno espresse relativamente dai rapporti steam/biomass e equivalence ratio.

Non è stato possibile definire chiaramente la quantità di vapore alimentata in quanto il rapporto non specifica se si tratta di biomassa tal quale, dry o daf.

Di fatto utilizzando il rapporto su base daf il bilancio di elementi non può essere soddisfatto, ciò è naturalmente attribuibile alla composizione di gas ottenuta per misura diretta, pertanto soggetta ad inevitabili errori sperimentali. In particolare, riducendo il valore dell'ossigeno del 10% si riesce a chiudere soddisfacentemente il bilancio elementare di tutti i componenti, permettendo è possibile eseguire una simulazione rigorosa in chemcad utilizzando questo nuovo valore di portata.

Dai risultati della simulazione si ottengono in corrispondenza della temperatura di freeboard riportata nel lavoro ed impostata al modello, delle perdite di calore pari al 4,5% del potere calorifico della biomassa daf alimentata.

Variando l'approach nel reattore di equilibrio a parità della temperatura del freeboard si sono calcolati le composizioni di dry gas e riportati per il confronto nelle figure seguenti.

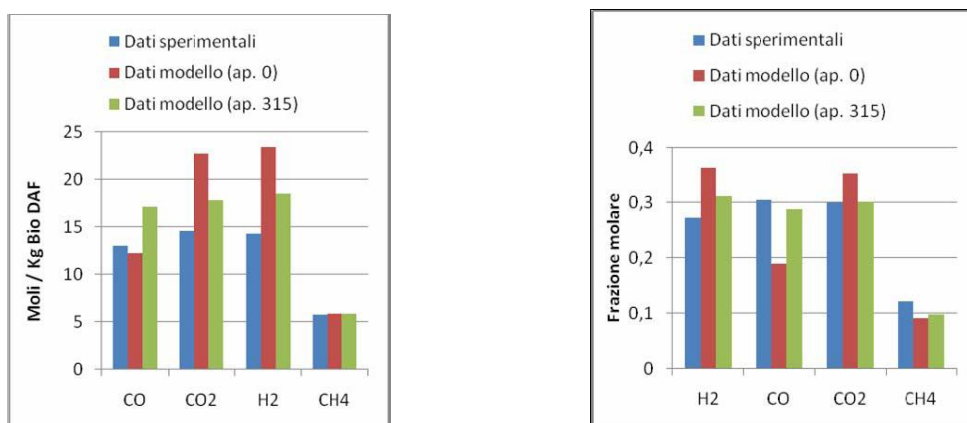


Figura 4: Confronto modello-sperimentale per i singoli costituenti la fase gassosa

2.1.4 Effetto del rapporto ponderale di Ossigeno/Biomassa daf

Il parametro in questione è variato tra un limite inferiore pari a 0,27 KgO₂/KgBiomassa daf , valore minimo per ottenere nelle due camere una temperatura che garantisca il corretto funzionamento del letto, ed un limite superiore pari a 0.4, valore a cui si ottiene il valore minimo accettabile di char residuo.

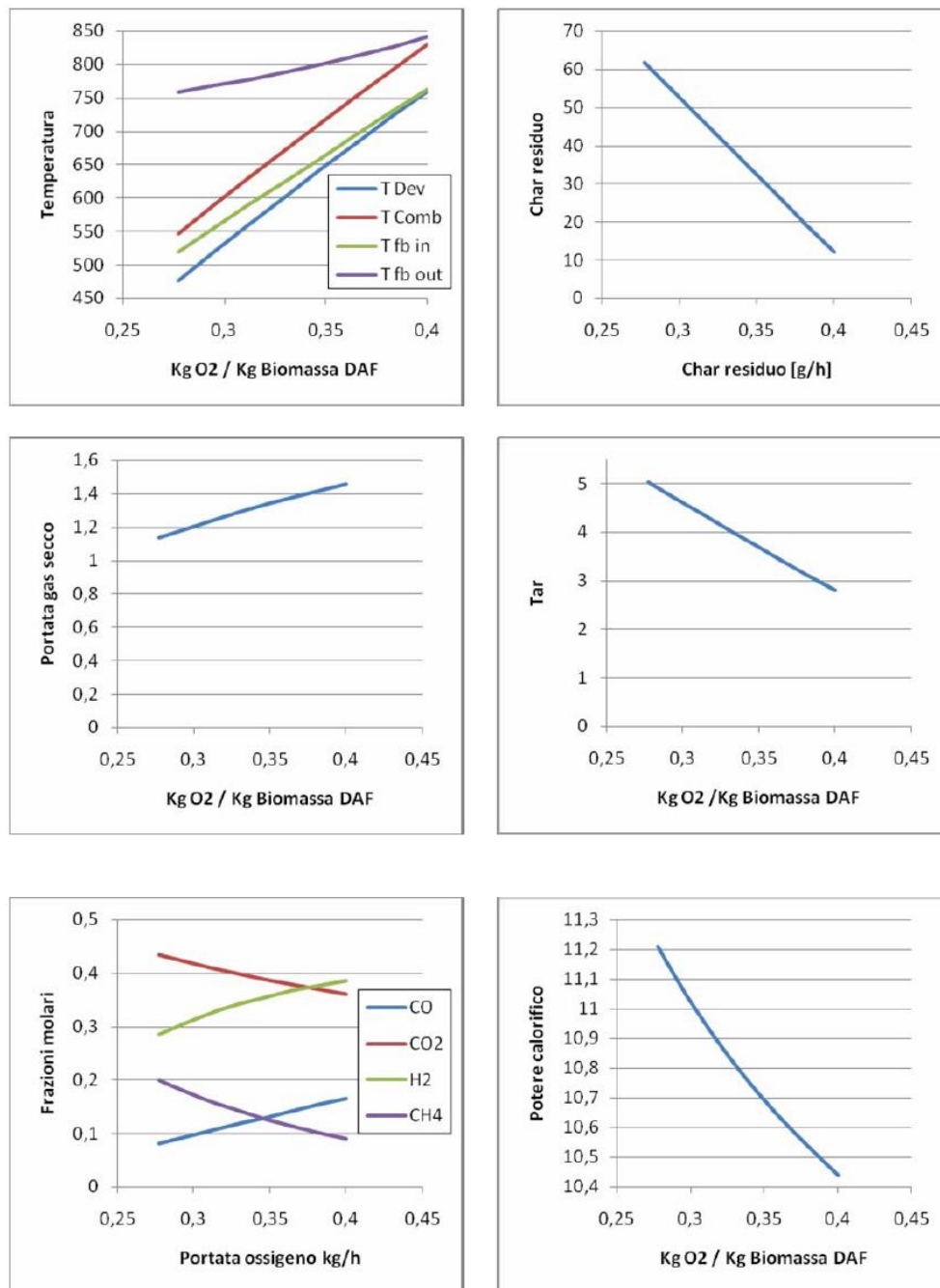


Figura 5: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto del rapporto Ossigeno/Biomassa

2.1.5 Effetto del rapporto ponderale di vapore d'acqua/Biomassa daf

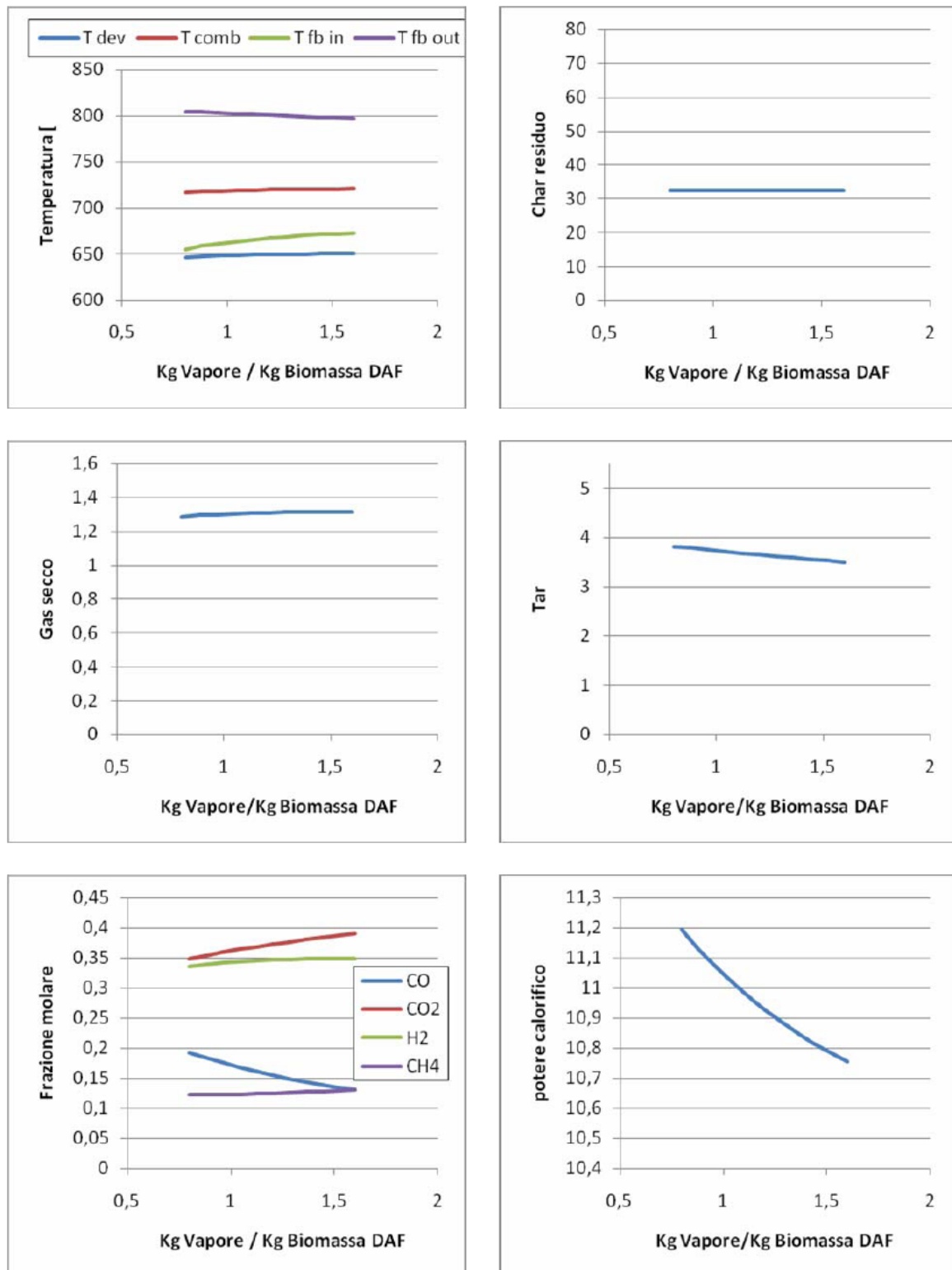


Figura 6: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto del rapporto Vapore/Biomassa

2.1.6 Effetto della potenza termica persa dal gassificatore

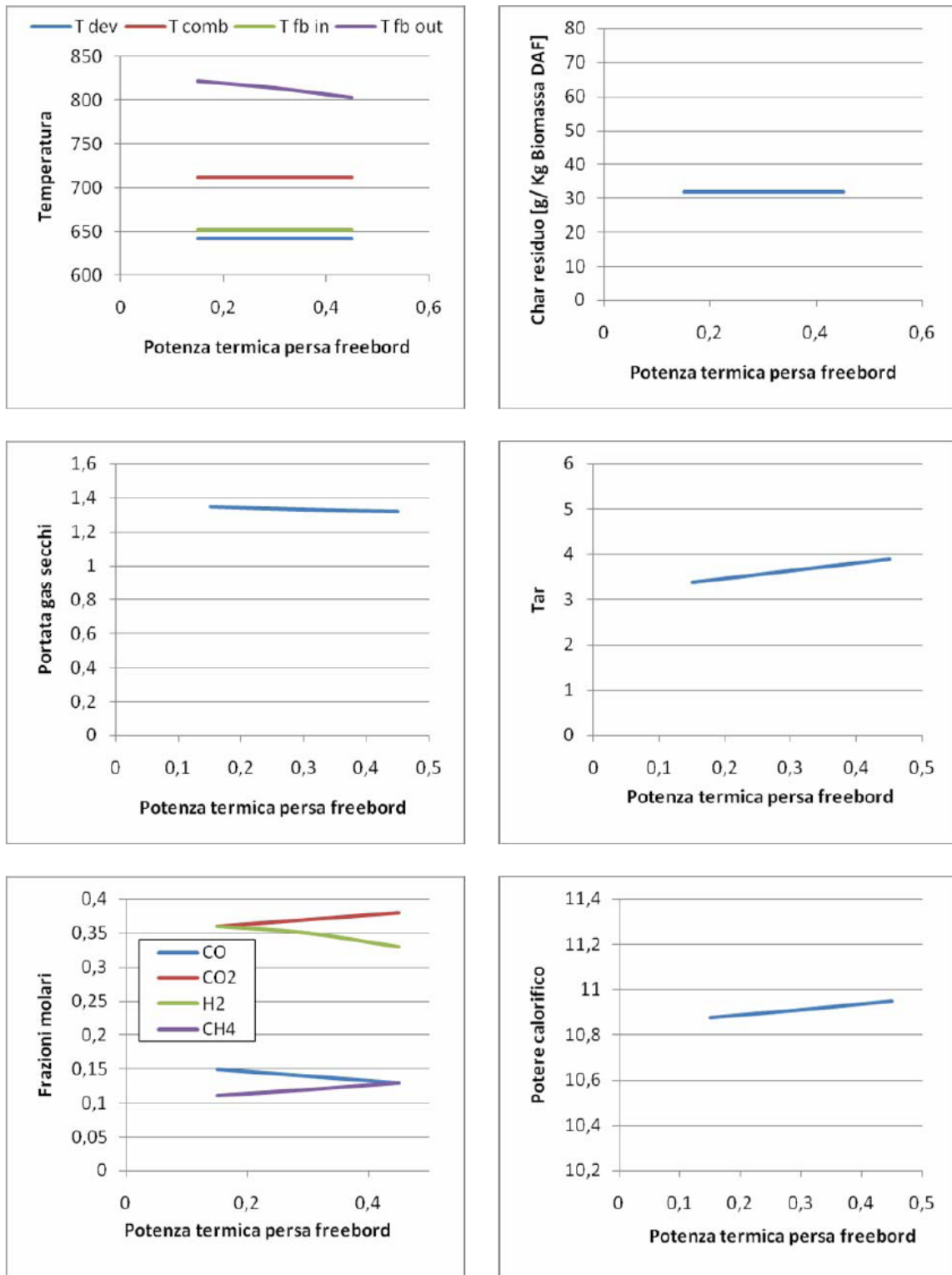


Figura 7: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto delle perdite termiche

2.1.7 Effetto del rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua e la Biomassa daf

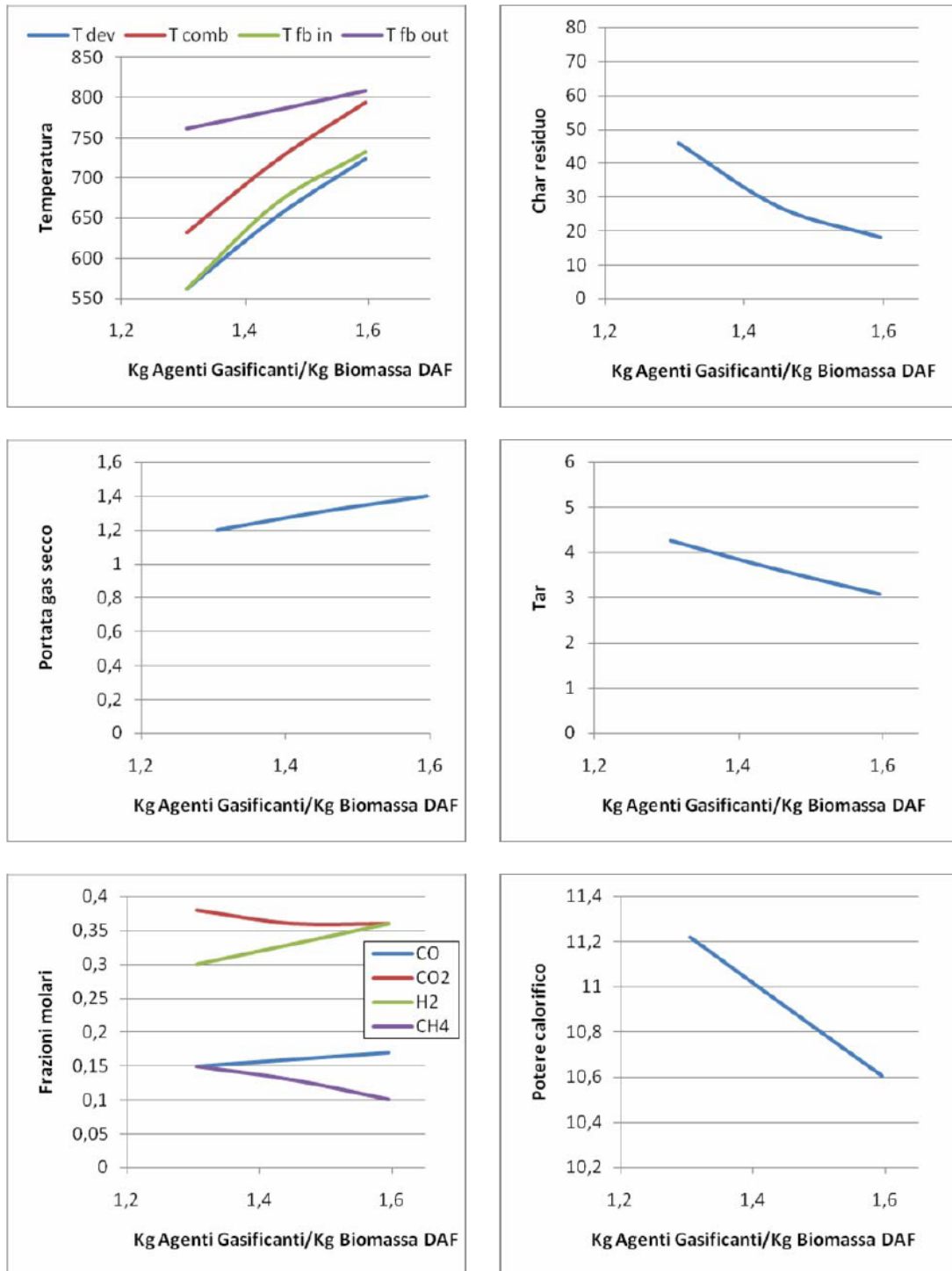


Figura 8: Risultati di simulazioni numeriche in ambiente Chemcad-Effetto del rapporto (Vapore+Ossigeno)/Biomassa

2.3 Metodi ad Assorbimento chimico della anidride carbonica e acido solfidrico ONE-STEP

Il syngas che si produce nel trattamento di gassificazione di biomasse può contenere percentuali variabili di idrogeno solforato e di altri composti volatili, in dipendenza dal tipo di processo adottato, dalla tipologia di ambiente riducente, dalla riserva alcalina presente ed infine dalla composizione chimica della materia prima gassificata. Anche nelle migliori condizioni di esercizio, la quantità di idrogeno solforato, che rappresenta il componente guida per il dimensionamento degli impianti di trattamento, pone problemi di corrosione, di cattivi odori e di danneggiamento di processi catalitici, è presente generalmente al di sopra dei limiti consentiti per una corretta alimentazione dei dispositivi di conversione energetica (motori, celle a combustibile, ecc.).

Nel caso particolare di syngas da gassificazione di biomassa, è noto che la sua composizione può variare frequentemente in funzione dei più svariati fattori.

Per tale motivo occorre operare con impianti di trattamento che possano offrire alte prestazioni, una qualità costante ed una notevole riserva di potenzialità depurativa.

La eliminazione dell'idrogeno solforato dai gas è stato affrontato già da molti anni dall'industria chimica: i metodi adottati sono molti e differiscono tra loro in relazione alla quantità di H₂S presente, alla composizione chimica della miscela di gas da trattare ed al grado di abbattimento che si vuole raggiungere.

I sistemi generalmente adottati sono quelli del lavaggio con soluzione reattive ossidanti o con acqua (processi ad assorbimento liquido) oppure con trattamenti a secco utilizzando masse solide costituite da ossidi di ferro provenienti da scarti minerali più o meno rielaborati (masse LUX e masse LAMING).

L'efficienza delle masse tradizionali, sopra citate, è piuttosto bassa e raramente supera il 15÷20% del peso della massa adsorbente. In questi casi si richiedono velocità spaziali molto basse e quindi grandi volumi di processo. Inoltre la efficienza delle masse tradizionali risulta molto spesso, dopo la rigenerazione, ridotta di circa il 70% dell'attività iniziale e tali masse vanno generalmente eliminate dopo un certo numero di cicli.

I risultati sperimentali dimostrano che i processi a base di alcanolammine (MEA, monoetanolammina; TEA trietanolammina) e/o di carbonato di potassio (K₂CO₃), sono molto efficienti ed economicamente convenienti per grandi portate, anche se presentano problemi relativi alle efficienze delle masse solide. Le cause del crollo di efficienza delle masse solide sono attribuibili, oltre alla formazione di microcristalli di solfuri sulla superficie del solido adsorbente, alla presenza di alcuni particolari composti presenti nel syngas.

Si tenga inoltre presente che l'affermare che nel syngas è presente solo H₂S è una esemplificazione. In effetti lo zolfo può essere presente anche come mercaptani e disolfuri organici. Ed anche come acidi polisolfidrici (polisolfani) la cui chimica e reattività è ancora poco studiata.

Inoltre, la notevole stabilità dell'H₂S ($\Delta G^\circ = -33\text{kJ /mole}$) esclude l'impiego di qualsiasi metodo di eliminazione per decomposizione termica compatibile con la miscela in cui si trova.

Lo stadio di abbattimento congiunto della anidride carbonica e dell'acido solfidrico viene a valle di un lavaggio basico al fine di abbattere completamente l'acido cloridrico e di ridurre le concentrazioni di acido solfidrico in uscita da tale stadio. L'acido cloridrico viene abbattuto totalmente mediante lavaggio con NaOH in quanto essendo acido forte, la sua costante acida di dissociazione è superiore a 10000, pertanto completamente separata in H⁺ e Cl⁻ in soluzione acquosa. Differente è invece il caso dell'acido solfidrico, che è un acido debole le cui costanti di dissociazione acida sono rispettivamente K₁: $9,6 \cdot 10^{-8}$ e K₂: $1,3 \cdot 10^{-14}$ e quindi risulta molto più complicato il processo di rimozione/neutralizzazione dalla corrente gassosa.

La sezione successiva, oggetto del presente documento, ossia la rimozione congiunta di acido solfidrico[1] e anidride carbonica[2] mediante un processo di assorbimento chimico *one step* in un unico stadio di "clean-up" mediante opportune miscele di ammine allo scopo di rimuovere entrambe le sostanze che inficiano la qualità del syngas da gasificazione.

La sezione di clean-up dovrà avere la funzione di neutralizzare l'acido solfidrico che si forma a causa della presenza di zolfo contenuto nelle biomasse e dell'ambiente riducente di reazione, e di ridurre il quantitativo di anidride carbonica allo scopo di renderla idonea come corrente anodica da alimentare alla cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC)[3].

Il processo di rimozione che si intende sviluppare è costituito da uno stadio di assorbimento in soluzione acquosa si intende utilizzare miscele di metildietanolammina (MDEA), metanolammina (MEA), trietanolammina (TEA) il tutto additivato con piperazina. Questa miscela reagente dovrà essere in grado di massimizzare l'efficienza di rimozione, infatti alcune di tali ammine risultano efficaci sia nei confronti di CO₂ che di H₂S, mentre altre sono maggiormente selettive verso una delle specie da rimuovere.

L'utilizzo di metildietanolammina presenta una affinità molto più debole nei confronti della CO₂, pertanto sarà necessario utilizzare opportuni additivi come la piperazina o in alternativa utilizzando miscele di etanolammine in aggiunta alla MDEA.

Il principale obiettivo della presente proposta progettuale è quello di valutare le selettività in termini di rimozione dell'acido solfidrico e dell'anidride carbonica al variare delle principali condizioni operative e delle diverse miscele di ammine impiegate.

In tale ambito sarà opportuno effettuare valutazione circa l'applicabilità del processo in merito ai principali problemi tecnologici legati alla presenza di schiume (accumulo nella soluzione assorbente di idrocarburi leggeri) e a fenomeni di corrosione.

[1] Modelling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach - Markus Bolhàr-Nordenkamp¹, Anton Friedl¹, Ulrich Koss², Thomas Tork²

[2] Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions Chemical Engineering Science 56 (2001) 6217–6224

B. P. Mandal³, M. Guha⁴, A. K. Biswas⁴, S. S. Bandyopadhyay³;

[3] Red soil as a regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gas Tzu-Hsing Ko⁵, Hsin Chub⁵, Hsiao-Ping Lin⁶, Ching-Yu Peng⁷ Chemical Engineering Science 56 (2001) 6217–6224

1 Separation Science Laboratory, Cryogenic Engineering Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

2 Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

3 Separation Science Laboratory, Cryogenic Engineering Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

4 Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721302, India

5 Department of Leisure and Management, Kao Fong College, 38 Hsin Hsing Road, Chang Ji Hsiang, Pingtung 908, Taiwan

6 Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University, 1 University Road, Tainan 701, Taiwan

7 Energy & Resources Laboratories, Industrial Technology Research Institute 195, Section 4, Chung Hsing Road, Hsinchu 310, Taiwan

2.3.1 Rimozione di acido solfidrico e anidride carbonica one step: Aspetti Termodinamici e Cinetici

L'assorbimento con reazione può essere trattato come un processo di trasferimento di massa e di energia tra le fasi a contatto in ogni sezione della colonna.

La presenza di reazioni chimiche, aumenta la complessità del sistema per quanto riguarda l'equilibrio gas-liquido, nonché il trasferimento di massa.

Un diagramma schematico di una fase di non equilibrio è indicata nella fig. 1:

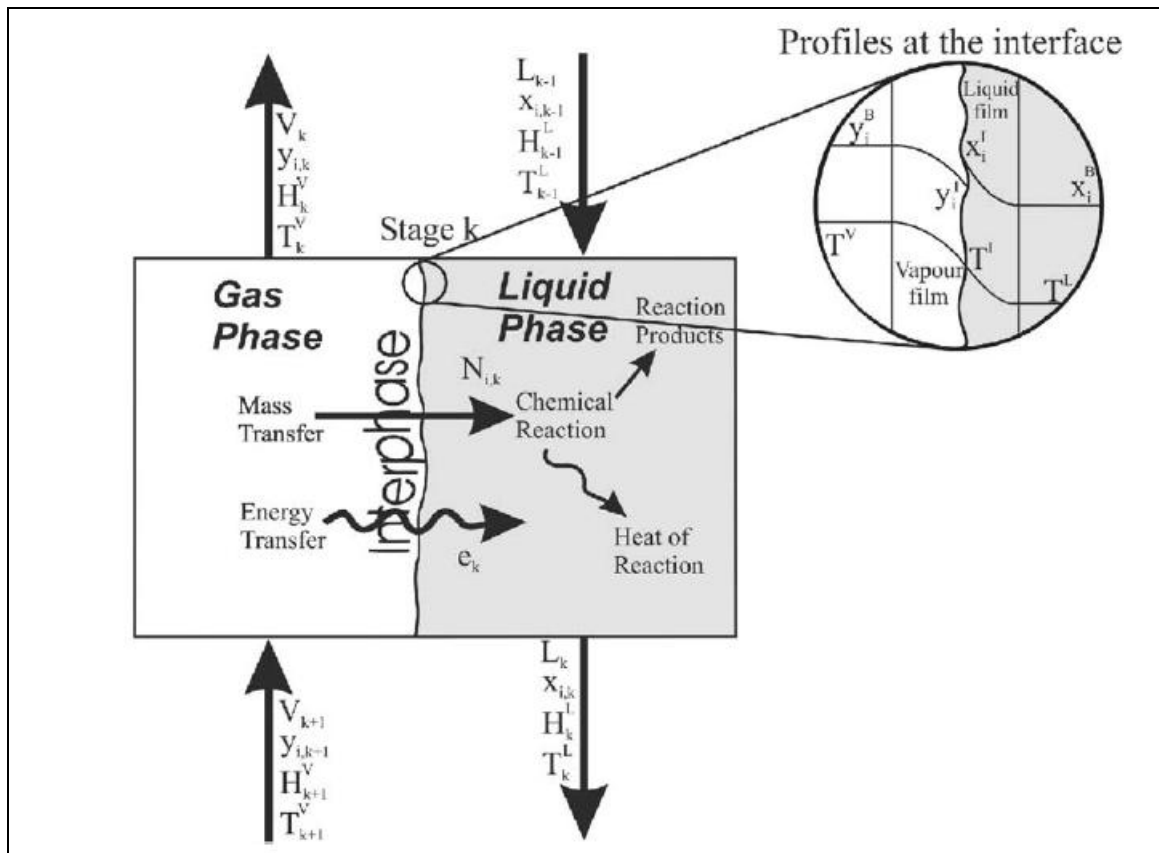


Figura 9: Interfase gas-liquido secondo la teoria dei 2 film

I flussi di gas e liquido sono a contatto attraverso lo strato sottile di film sottile scambio di massa e di energia attraverso la loro interfaccia comune, rappresentata nel grafico dalla linea verticale ondulata. In tale ipotesi, il flusso interfase è calcolato utilizzando la teoria dei due film, supponendo che la resistenza al trasferimento di massa è unicamente da inficiare agli spessori dei film sottili, lato gas e lato liquido, mentre il bulk si trova a concentrazione costante.

Di seguito si riportano equazioni di trasporto per il trasferimento di massa e di energia attraverso il film d'interfaccia tra la fase liquida e quella gassosa:

$$\begin{aligned}\hat{N}_{i,k} &= y_{i,k+1}V_{k+1} - y_{i,k}V_k = a_{\text{int},k}N_{i,k}^V \\ &= a_{\text{int},k} \left(\underbrace{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} k_{ij,k}^V (y_{j,k}^V - y_{j,k}^I)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{y_{i,k}^V N_{t,k}^V}_{\text{Convection}} \right) \\ &= a_{\text{int},k} N_{i,k}^L = a_{\text{int},k} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} k_{ij,k}^L (x_{j,k}^I - x_{j,k}^L) + x_{i,k}^L N_{t,k}^L \right), \\ &\text{with } i = 1, 2, \dots, n-1; \quad k = 1, 2, \dots, m\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E_k &= H_{k+1}V_{k+1} - H_kV_k \\ &= a_{\text{int},k} \left(\underbrace{\sum_{i=1}^n N_{i,k}^V \bar{H}_{i,k}^V}_{\text{Convection}} + \underbrace{h_k^V (T_k^V - T_k^I)}_{\text{Conduction}} \right) \\ &= a_{\text{int},k} \left(\sum_{i=1}^n N_{i,k}^L \bar{H}_{i,k}^L + h_k^L (T_k^I - T_k^L) \right), \\ &\text{with } k = 1, 2, \dots, m\end{aligned}$$

In tali equazioni di bilancio, è utilizzata la legge di Henry per calcolare la mole frazioni $x_{i,k}$ e $y_{i,k}$ a liquido-vapore:

$$H_{i,k} = \frac{y_{i,k}^I}{x_{i,k}^I}$$

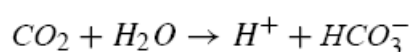
Tra le reazioni possibili l'acido solfidrico, l'anidride carbonica e la miscela di ammine additivate, alcune sono abbastanza veloce da poter assumere che le specie chimiche sono in equilibrio nella fase liquida, mentre altre sono controllate della cinetica di reazione. Per le reazioni in cui la cinetica di reazione è molto più veloce del trasferimento di massa nella fase di trasporto, le reazioni chimiche possono essere modellate utilizzando le costanti di equilibrio. Negli altri casi in cui la cinetica di reazione rappresenta lo stadio lento del processo bisognerà introdurre la cinetica nei calcoli di bilancio in transitorio.

Una panoramica su queste reazioni sono riportati nella tabella 3:

	Reaction
I	$H_2S + MDEA \rightleftharpoons MDEAH^+ + HS^-$
II	$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CO_3^{2-}$
III	$MDEA + H_2O \rightleftharpoons OH^- + MDEAH^+$
IV	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
V	$MDEA^+ + H_2O \rightleftharpoons MDEA + H_3O^+$
VI	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$

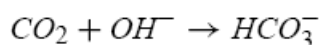
Tabella 3: Reazioni di equilibrio tra la miscela di ammine e l'acido solfidrico-anidride carbonica

La prima reazione da considerare è l'idratazione di CO₂:



Questa reazione è molto lenta e può essere trascurata.

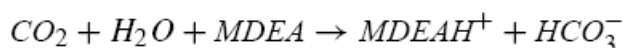
La seconda reazione è quella di formazione dello ione bicarbonato:



Questa reazione è veloce e può aumentare anche il trasferimento di massa quando la concentrazione di ioni idrossile è bassa avendo effetti significativi sulla velocità di reazione.

La cinetica delle reazioni è stata misurata dal Pinsent - Augsten i quali hanno dimostrato nel suo lavoro il ruolo dominante di questa reazione tra la CO₂ con OH⁻ a valori di pH superiori a 8.

La miscela di ammine agiscono come un catalizzatori basici per l'idrolisi di bicarbonato di CO₂ come mostrato nella reazione che segue:



Questo meccanismo implica che alcanolamine terziaria, ad esempio come MDEA, non reagiscono direttamente con emissioni di CO₂.

Nel desorbitore vengono fatte le stesse ipotesi solo che le condizioni operative fanni si' che le reazioni sono spostate nella direzione opposta.

2.3.2 Risultati sperimentali e conferma modellistica

In tale paragrafo saranno discussi i risultati modellistico/sperimentali testati su di uno stabilimento industriale in Germania, costruito da Lurgi. Le condizioni operative sono mostrate nelle tabelle 4-5, e tali condizioni sono state utilizzate per le simulazioni numeriche:

Characteristics	Refinery Germany	
	Absorber	Desorber
Column diameter (m)	0.9	1.7
Packing height (m)	3.789/5.486	12
Backwash trays (stages)	–	1–3
Packing	Mellapak 250 X	Pall metal 35 mm, Stage: 4–19
Number of segments/stages	20	20

Tabella 4: Caratteristiche dell'assorbitore e del desorbitore

Parameter	Refinery Germany	
	Absorber	Desorber
Inlet gas flow rate (kmol/h)	110–140	–
Inlet liquid flow rate (kmol/h)	–	1718–2170
Inlet L/G ratio (–)	3.52	–
Inlet gas temperature (°C)	40.6–41.3	–
Inlet liquid temperature (°C)	25	112.9–115.1
Inlet gas loading H ₂ S (vol ppm)	8000–10 000	–
Inlet gas loading CO ₂ (vol.%)	2.8–3.8	–
MDEA concentration (wt.%)	~50	~50
Inlet liquid H ₂ S loading (mol/mol amine)	0.0054	0.0895–0.179
Inlet liquid CO ₂ loading (mol/mol amine)	0.00016	0.0006–0.01522
Pressure (bar)	1.1	2.24–2.26

Tabella 5: Tipiche condizioni operative per l'impianto di raffineria tedesca

Partendo dai parametri operativi su scala industriale, mediante software commerciale è possibile modellare il funzionamento dell'assorbitore/desorbitore.

Il modello di non-equilibrio, anche se sviluppato e testato su una colonna da laboratorio mostra ottimi risultati sotto il profilo industriale di assorbimento.

Nella fig. 10 sono confrontati i valori ottenuti da software commerciali con quelli misurati nella sezione di uscita dell'impianto in diverse sezioni della colonna di assorbimento

La differenza tra l'assorbimento di H₂S e le emissioni di CO₂ può essere visto chiaramente, infatti la CO₂, ha una solubilità in acqua che è circa ¼ di quella dell'acido solfidrico, pertanto nella prima fase, infatti tutti i risultati esposti in questo lavoro mostrano una migliore pulizia del gas in caso di H₂S per tutte le misurazioni.

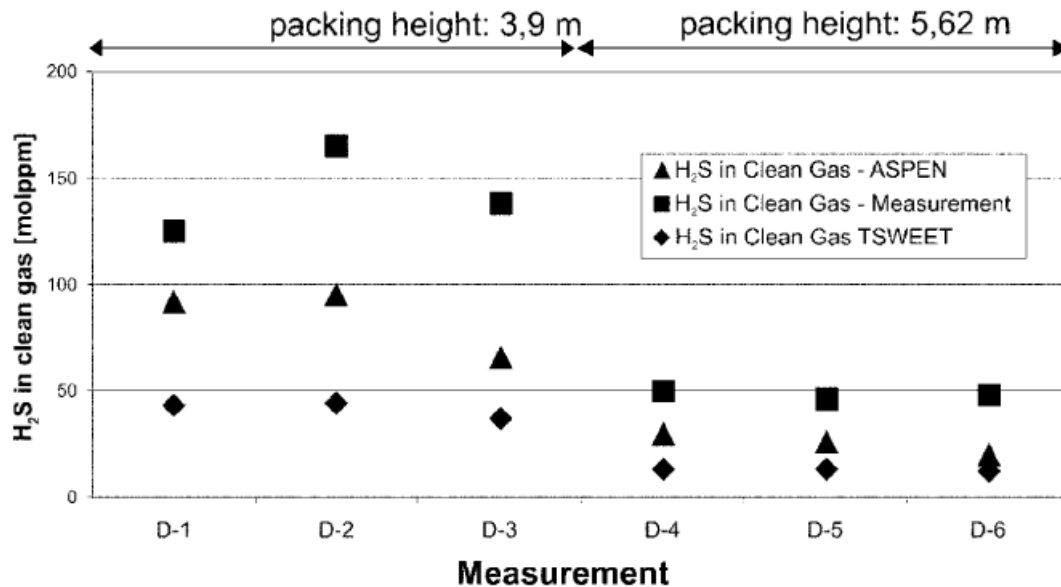


Figura 10: Comparazione tra valori sperimentali post rimozione dell'H₂S e dati ottenuti da simulazioni numeriche nelle diverse sezioni della colonna di assorbimento

In analogia alla figura 10, la fig.11 mostra la comparazione tra i dati sperimentali ed i risultati ottenuti da modellazione numerica.

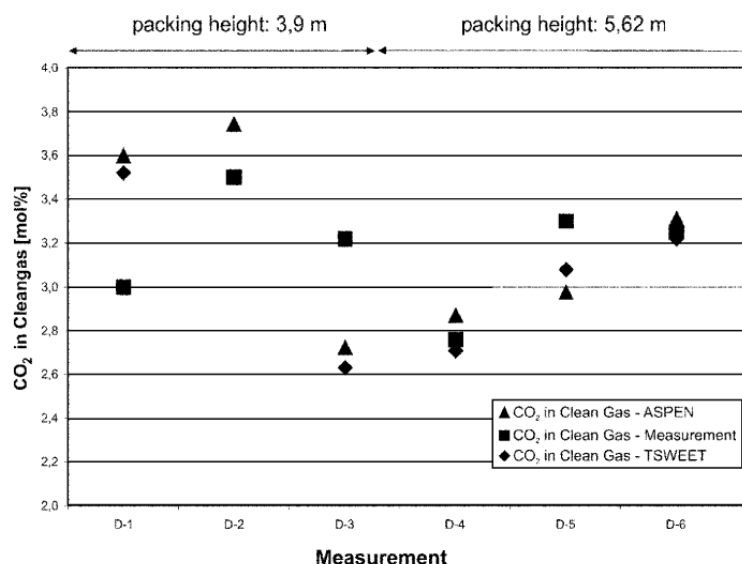


Figura 11: Comparazione tra valori sperimentali post rimozione dell'CO₂ e dati ottenuti da simulazioni numeriche nelle diverse sezioni della colonna di assorbimento

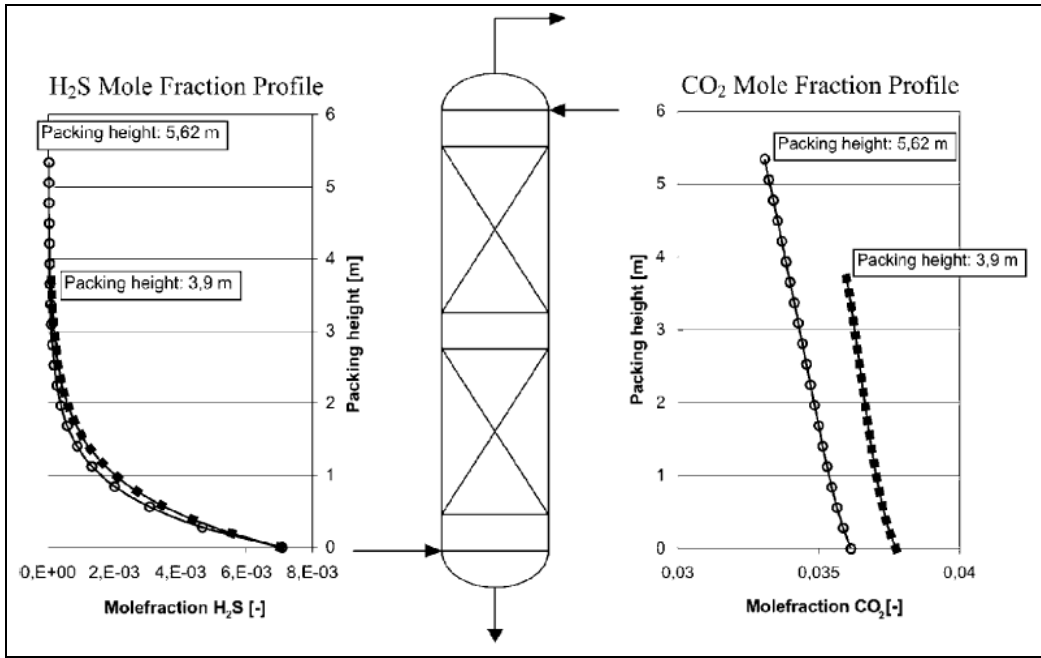


Figura 12: Confronto tra i profili di concentrazione dell'H₂S e della CO₂ in condizioni di adsorbimento

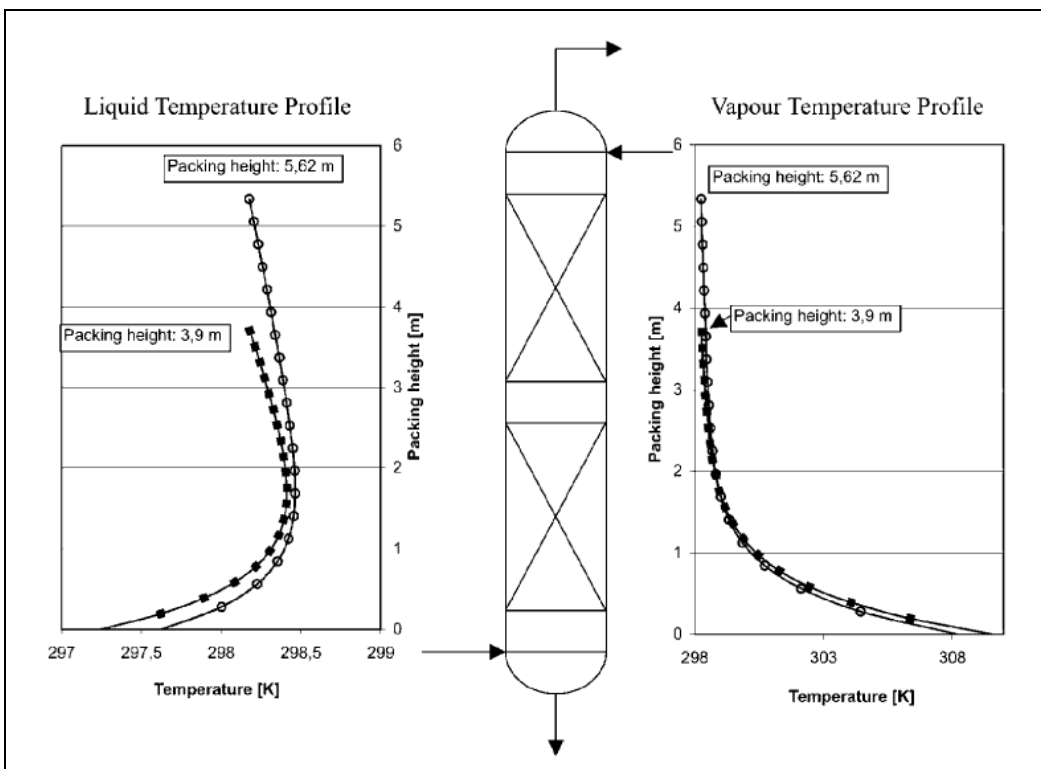


Figura 13: Profili di temperatura lato liquido e lato vapore nell'assorbitore

2.3.3 Conclusioni

Tale applicazione modellistico/sperimentale, mediante approccio numerico di pseudo stazionarietà ha portato senz'altro a risultati che meritano attenzione. Infatti, in tale lavoro partendo da una corrente di circa 200.000Nmc/h costituita essenzialmente da metano, etano e componenti in tracce costituiti da circa 5000Nmc/h di H₂S e 7000Nmc/h di CO₂ si è riuscito ad ottenere in uscita dalla torre di assorbimento valori di H₂S che non superano le 40ppm, mentre per la CO₂ si riscontra un abbattimento del 50% in termini di frazioni volumetriche.

Potrebbe risultare interessante, riprodurre tale lavoro per l'impianto Joule dimensionando opportunamente l'impianto di clean up nelle stesse ipotesi di pseudo-stazionarietà partendo da quelli che sono i risultati ottenuti in questo lavoro: riduzione del 50% della CO₂ e abbattimento quasi totale dell'acido solfidrico.

In definitiva, la figure 14 mostra le concentrazioni acido solfidrico e anidride carbonica rimossi:

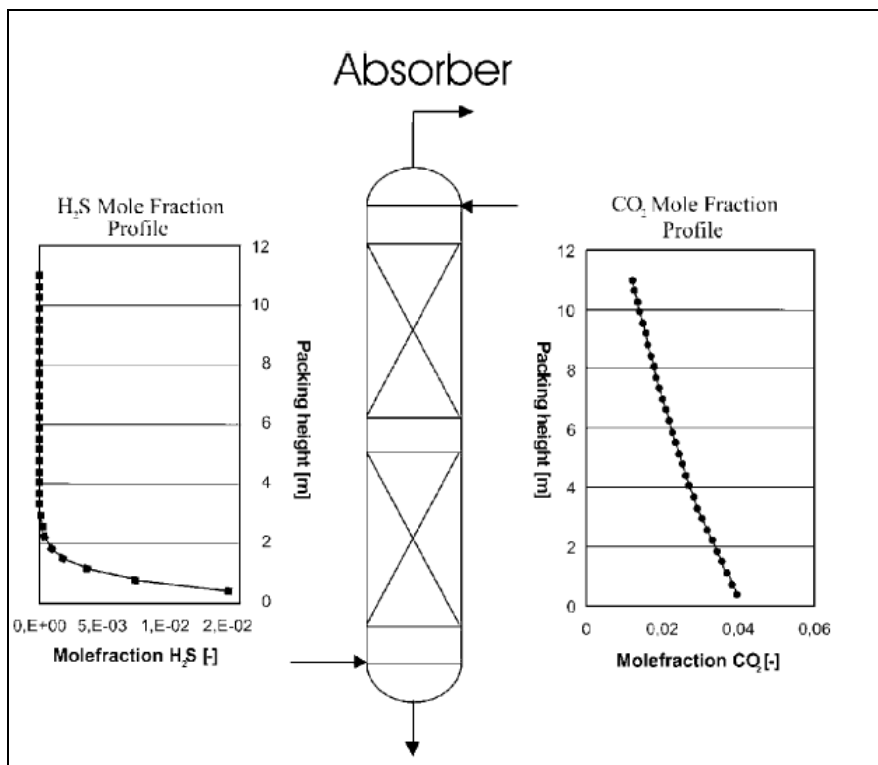


Figura 14: Profili di concentrazione di H₂S e CO₂ all'assorbitore

La figura 15 mostra l'effetto del carico elettrico al reboiler in funzione dell'altezza del letto assorbente:

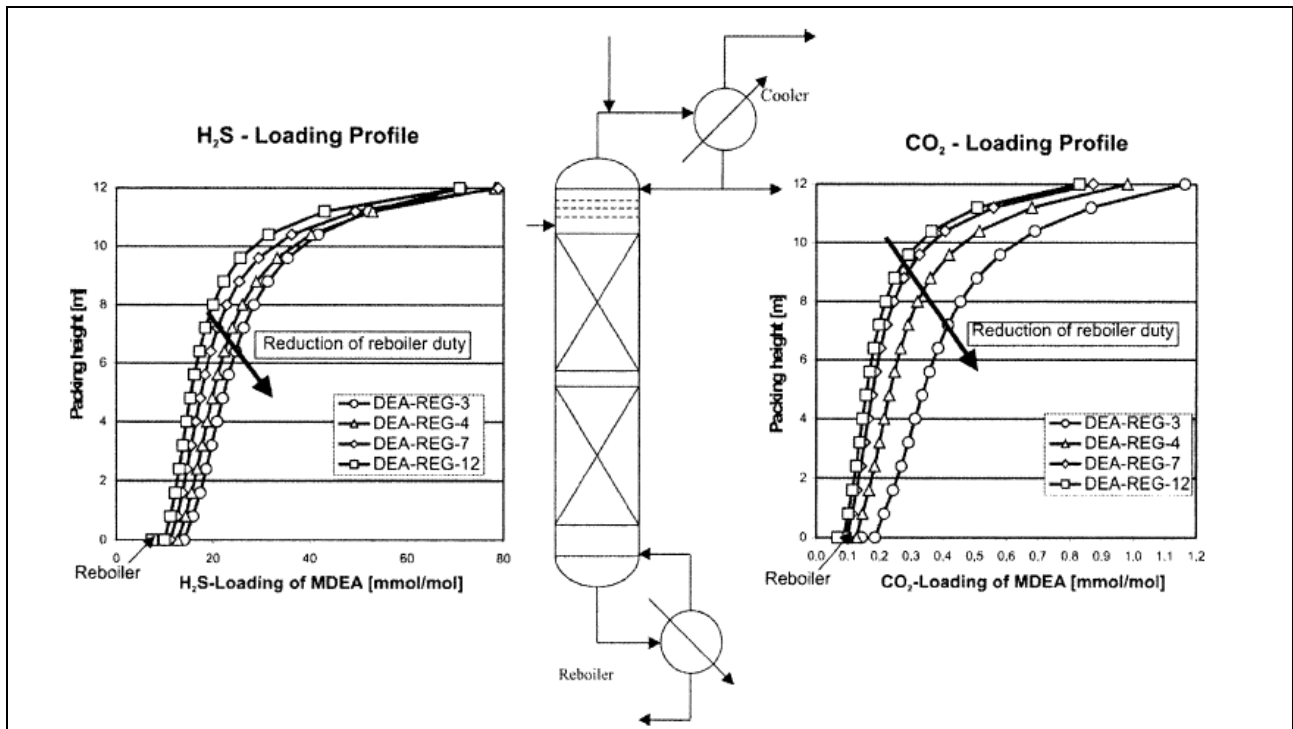


Figura 15: Profili di concentrazione di H₂S e CO₂ al reboiler

Come si può notare in figura 15, in entrambi i casi, fissata l'altezza di misura della colonna di desorbimento, al diminuire del carico al reboiler aumenta la quantità di ammina da utilizzare al processo.

Anche in questo caso si può vedere che il fenomeno del desorbimento della CO₂ risulta molto più veloce di quello per la rimozione dell'acido solfidrico.

3 MODELLO TERMODINAMICO DI FUNZIONAMENTO GASSIFICATORE DI BIOMASSE-CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI

In questa sezione viene introdotto un modello di simulazione per la cella a combustibile a carbonati fusi, nell'ipotesi che venga alimentata con un gas di caratteristiche simili a quello prodotto dall'impianto di gassificazione a vapore operante presso il C. R. ENEA Trisaia. Mediante tale strumento è possibile eseguire alcune valutazioni preliminari sul consumo di gas tecnici necessari per la messa in esercizio dell'impianto, nonché sulle prestazioni della cella espresse mediante alcuni parametri caratteristici, quali, in particolare, il coefficiente di utilizzazione del combustibile e l'efficienza elettrica di cella.



Figura 16: Rendering dell'impianto con celle a carbonati fusi

La cella a combustibile oggetto dello studio è stata prodotta dalla Ansaldo Fuel Cell, è del tipo a carbonati fusi con una potenza nominale di 125 kW. In particolare sono previste due distinte aree per i gas tecnici utilizzati nel processo: in una prima area è inserito un impianto di stoccaggio e vaporizzazione di azoto, anidride carbonica ed ossigeno, mentre in una seconda area è realizzato un bunker per lo stoccaggio di idrogeno in bombole con relativa unità di decompressione. Inoltre, sarà prevista la possibilità di alimentare monossido di carbonio attraverso apposite bombole, nel caso si voglia esercire la cella a combustibile con un biogas simulato di composizione uguale a quella tipica del gas prodotto dal processo di gassificazione.

3.1 Descrizione dell'impianto con celle a combustibile

La modellazione numerica parte dalla schematizzazione dei principali macro-componenti contenuti nel vessel, in particolare:

- a) combustore catalitico;
- b) scambiatore di calore a piastre;
- c) scambiatore ausiliario ad acqua;

d) soffiante di ricircolo.

A regime lo stack opera ad una temperatura di circa 650 °C ed una pressione di 3,5 bar. Nel vessel, sono dirette dall'esterno, le linee di alimentazione catodica ed anodica. Al catodo viene inviata aria (con eventuale aggiunta di CO₂) aspirata a temperatura e pressione ambiente e successivamente compressa e riscaldata, fino a raggiungere 4 bar e 400 °C. Il pre-riscaldamento dell'aria è richiesto solo nella fase di heat up dell'impianto, mentre a regime non risulta essere necessario, grazie al ricircolo, che avviene nel vessel, della corrente in uscita dal catodo. All'anodo viene inviato il syngas da massificazione di biomasse e, dopo essere stato adeguatamente trattato dalle varie unità di purificazione, viene compresso, pre-riscaldato ed inviato nel vessel, dove la sua temperatura viene portata a circa 650 °C, grazie allo scambio di calore con i gas in uscita dal bruciatore catalitico che avviene nello scambiatore a piastre. A questo punto tale gas è adatto ad essere alimentato all'anodo.

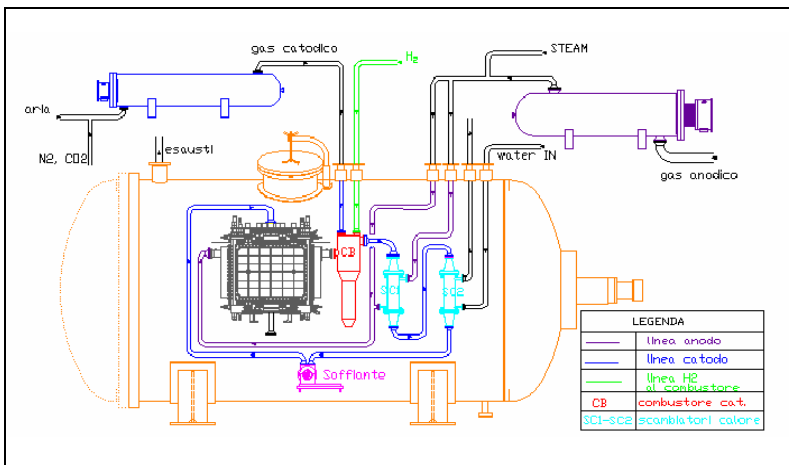


Figura 17: P&ID cella a combustibile a carbonati fusi

3.2 Modello della cella a carbonati fusi

Il modello è stato realizzato mediante il codice commerciale ChemCAD, utilizzando per ciascun componente della cella l'unità più adatta tra quelle disponibili nella libreria del software. Per l'implementazione del modello sono state adottate le ipotesi semplificative di seguito elencate:

- schematizzazione dello stack;
- regime stazionario;
- gas perfetto;
- scambio termico radiativo trascurabile;
- catodo alimentato dagli esausti del combustore catalitico.

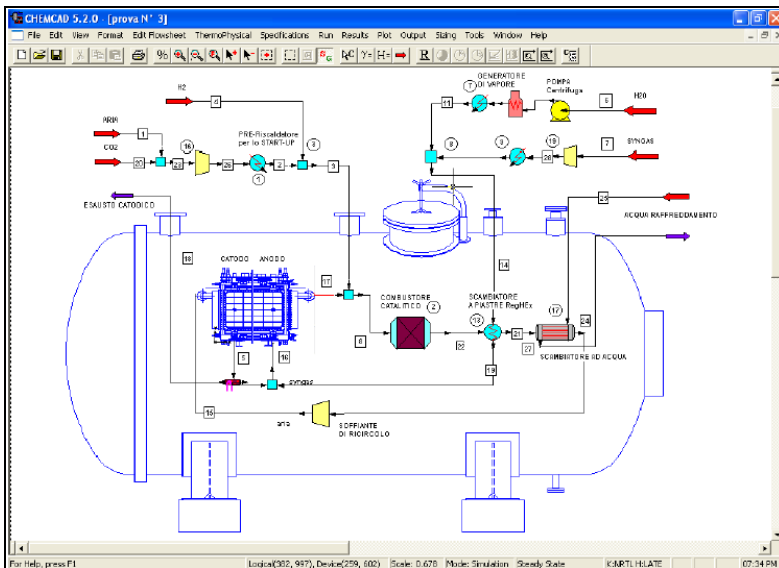


Figura 18: Flowsheet cella a combustibile a carbonati fusi

In figura 4 viene mostrato il flowsheet sviluppato per l'impianto con celle a combustibile carbonati fusi.

Il gas dopo essere stato compresso e preriscaldato, viene miscelato con il vapore tramite un'unità mixer ed il flusso risultante viene fatto passare attraverso uno scambiatore di calore, da cui, raggiunta una opportuna temperatura, può essere inviato all'anodo. In tale elettrodo avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno e la reazione di shift del monossido di carbonio. I gas ancora caldi all'uscita dall'anodo sono inviati al combustore catalitico dove, assieme alla portata d'aria in ingresso, reagiscono per produrre calore utile all'intero processo.

3.3 Risultati del modello

Il modello sviluppato è stato utilizzato per verificare il comportamento del sistema cella a combustibile a carbonati fusi al variare della composizione del gas alimentato.

A tale scopo sono state utilizzate portate e composizioni del biogas ottenute da quattro prove sperimentali condotte sull'impianto di gassificazione operante presso il C. R. ENEA Trisaia. Tali test si caratterizzano per i diversi valori assegnati a vari parametri operativi, tra i quali la portata di biomassa alimentata ed il rapporto vapore/combustibile come mostrato di seguito nella tabella 6:

	TEST			
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Portata biogas [kg/h]	170,6	134,5	208,3	198,5
Temperatura processo [°C]	795,1	816,4	839,1	834,8
Portata (secco) [kg/h]	74,1	54,9	122,1	119,4
CO [% vol.]	19,0	20,6	23,6	25,1
CO ₂ [% vol.]	20,6	20,8	21,6	19,3
H ₂ [% vol.]	26,0	33,4	32,7	33,1
CH ₄ [% vol.]	9,2	9,1	9,6	10,4
C ₂ H ₆ [% vol.]	0,2	0,2	0,1	0,2
C ₃ H ₈ [% vol.]	2,2	2,1	2,4	2,3
N ₂ [% vol.]	22,8	13,9	9,9	9,6
PCI [MJ/Nm ³]	10,62	11,44	12,21	12,71

Tabella 6: Caratteristiche del gas prodotto in diverse condizioni

Nella tabella 6 vengono sintetizzati i dati salienti sulle caratteristiche del syngas prodotto nei vari test sperimentali. È possibile osservare che l'idrogeno presente nella miscela gassosa varia dal 26 fino ad oltre il 33 % in volume, mentre il monossido di carbonio assume percentuali comprese tra il 19 e poco più del 25 %. È inoltre importante notare come l'azoto passi da un valore di quasi il 23 % nella prova 1 a meno del 10 % nella prova 4, con un incremento del potere calorifico inferiore di quasi il 20%.

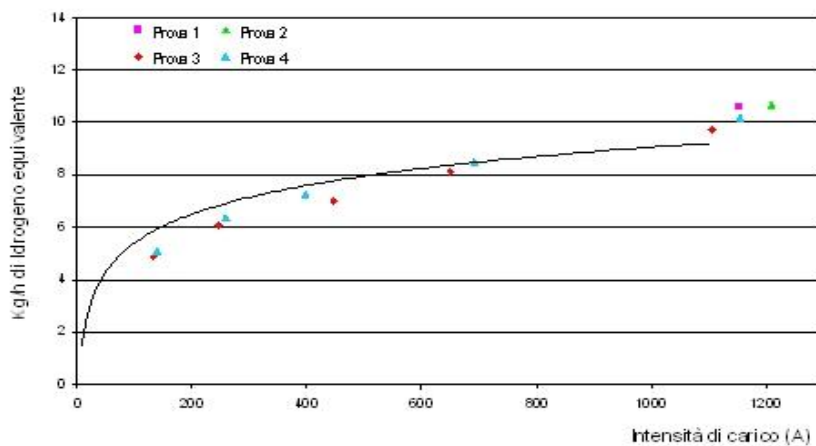


Figura 19: Produzione di idrogeno equivalente nelle varie prove

Nella figura 5 vengono confrontati i consumi complessivi di idrogeno attesi nello stack nel caso di alimentazione mediante il biogas ottenuto dalle quattro prove sperimentali di tabella 3 alla massima intensità di carico. Per le prova 3 e 4 è stato valutato anche il consumo per diverse intensità di carico.

Dalle simulazioni effettuate nei quattro casi presi in esame si ottengono i risultati riportati in tabella 7, mentre in figura 20 vengono mostrati i valori del coefficiente di utilizzazione del combustibile e del rendimento di cella nelle diverse condizioni di prova e, quindi, di biogas alimentato all'anodo, considerate.

	TEST			
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Portata biogas [kg/h]	170,6	134,5	208,3	198,5
Temperatura cella [°C]	656,3	652,7	678,4	682,5
Utilizzo combustibile [%]	76,4	79,5	81,3	83,4
Rendimento cella [%]	43,0	46,3	47,4	48,7

Tabella 7: Risultati delle simulazioni per le condizioni di tabella 3

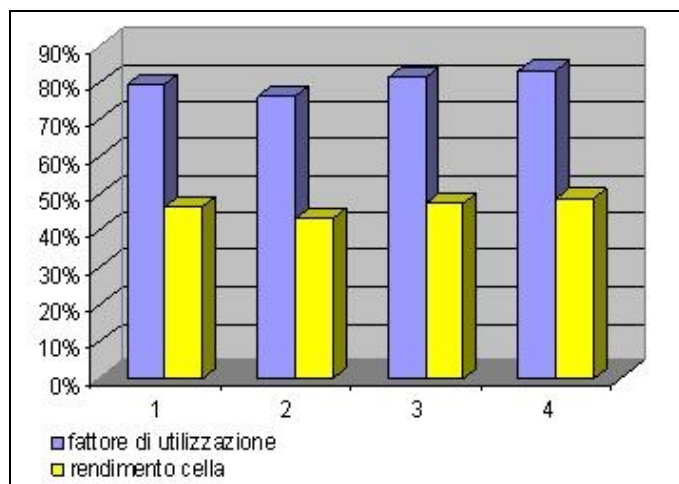


Figura 20: Variazione di fattore di utilizzazione e rendimento di cella

3.4 Analisi di sensibilità

È stata effettuata una indagine circa l'influenza di alcuni parametri operativi del gassificatore sulla resa della cella a combustibile, in particolare sull'effetto della temperatura di gassificazione e del rapporto vapore/biomassa sulla composizione del gas prodotto.

Nel primo caso si è cercato di verificare quale sia il comportamento della cella a combustibile in termini di fattore di utilizzazione del combustibile e rendimento al variare della temperatura alla quale avviene la gassificazione della biomassa. Dalle analisi condotte si è osservato che un aumento della temperatura di processo conduce ad un incremento del tenore di idrogeno nel gas, senza penalizzare il rendimento del sistema di gassificazione. Lo stesso fenomeno si verifica anche per il monossido di carbonio che, come detto precedentemente, contribuisce indirettamente alla conversione energetica in cella attraverso un'intermedia reazione di shift.

In tabella 8 vengono sintetizzati i risultati della simulazione del processo di gassificazione al variare della temperatura tra un valore minimo di 750 °C ad un massimo di 900 °C in condizioni di pieno carico e con un rapporto vapore/biomassa pari a 0,91:

biomassa alimentata [kg/h]	105			
rapporto vapore/biomassa [-]	0,91			
temperatura [°C]	750	800	850	900
H₂	38,3	40,9	43,0	45,0
CH₄	16,9	13,6	11,3	9,5
CO	23,1	26,7	28,6	29,3
CO₂	17,9	15,2	13,6	12,8

Tabella 8: Effetto della temperatura di gassificazione

È opportuno rilevare che aumentando la temperatura si ha anche un abbattimento sensibile dei tars, con un evidente vantaggio sulla successiva fase di purificazione, mentre non vi sono sostanziali effetti sulla produzione di composti acidi.

Utilizzando i dati di tabella 5 nel modello della cella a combustibile si può stimare, in particolare, una crescita del rendimento di cella da poco meno del 44% per una temperatura di gassificazione di 750 °C a quasi il 48% per una temperatura di 900 °C. L'incremento del rendimento raggiunge pertanto quasi il 10%. La sua entità tuttavia non è tale da giustificare il funzionamento piuttosto oneroso che si avrebbe nell'unità di gassificazione per temperature molto elevate (superiori agli 850 °C).

Analogamente in tabella 9 vengono riassunti i risultati forniti dal modello del gassificatore al variare del rapporto vapore/biomassa tra 0,8 e 2, mantenendo la temperatura di processo costantemente al valore di 800 °C.

temperatura [°C]	800				
biomassa alimentata [kg/h]	100	90	80	70	60
rapporto vapore/biomassa [-]	0,80	1,00	1,25	1,57	2,00
H₂	40,9	42,3	43,4	44,5	45,3
CH₄	13,6	12,8	11,9	11,0	10,5
CO	26,5	25,8	24,9	24,0	22,7
CO₂	15,3	15,8	16,1	16,7	17,3

Tabella 9: Effetto del rapporto vapore/biomassa

Al crescere del rapporto vapore/biomassa, si osserva dunque un aumento del tenore di idrogeno, mentre gli altri componenti combustibili, metano e monossido di carbonio, tendono a diminuire. Procedendo come nel caso precedente, mediante il modello della cella a combustibile è stato valutato l'effetto risultante sul rendimento di cella. Anche in questo caso si ha una crescita del rendimento, ma in misura molto più limitata rispetto alla variazione di temperatura. L'incremento del rendimento viene infatti stimato solo intorno al 3% se il rapporto vapore/biomassa aumenta da 0,8 a 2. Questo effetto modesto è dovuto al fatto che i benefici dovuti all'aumento del contenuto di idrogeno nel biogas, quando tale parametro cresce, sono quasi del tutto annullati dalla riduzione che

si ha nella percentuale di monossido di carbonio. Siccome anche quest'ultimo contribuisce all'apporto di idrogeno alla cella attraverso la reazione interna di shift, la quantità di idrogeno equivalente che complessivamente reagisce in cella resta abbastanza costante, determinando una crescita del rendimento poco rilevante. Considerando, quindi, che un aumento del rapporto vapore/biomassa influisce negativamente sul rendimento globale del gassificatore, è conveniente che esso non superi un valore di 1,25, anche alla luce del limitato miglioramento del rendimento della cella ottenuto.

In definitiva tra temperatura di gassificazione e rapporto vapore/biomassa, il primo fattore ha un peso certamente maggiore sull'efficienza di cella e, pertanto, è quello sul quale andrebbero concentrati eventuali interventi atti ad ottimizzare le prestazioni dell'impianto integrato gassificatore/cella a combustibile.

4 IMPLEMENTAZIONI IMPIANTISTICHE PER L'ALIMENTAZIONE DEL SYNGAS PRODOTTO DAL GASSIFICATORE HYDROSIN ALLA MCFC

L'accordo di programma MSE-ENEA 2009-2010 prevedeva l'alimentazione della corrente di syngas alla cella a combustibile a carbonati fusi al fine di testare le performance di cella in un impianto integrato dove, partendo da biomasse si produce energia elettrica ad elevata efficienza con un livello di emissioni di CO₂ praticamente nullo.

A tal fine si sono rese necessarie una serie di implementazioni alle infrastrutture già esistenti

Una prima fase realizzativa è stata la progettazione del piping meccanico di collegamento gassificatore-gruppo di miscelazione e gruppo di miscelazione- riscaldatore anodico.

L'utilizzo del gruppo speciale di miscelazione, la cui descrizione di dettaglio è rimandata all'Allegato 4, consente la regolazione della portata e pressione della corrente anodica alla cella a combustibile ed inoltre permette la regolazione delle composizioni delle singole specie presenti nel syngas(idrogeno, azoto, anidride carbonica, vapore) in maniera da riuscire ad effettuare test di performance della cella in più ampio spettro di indagine.

Il gruppo speciale di miscelazione, è costituito da valvole per la regolazione e controllo della portata, della pressione, nonché da valvole ON/OFF e di sicurezza.

Per la fase di progettazione meccanica del piping, in particolar modo delle linee ad elevata temperatura in uscita dai riscaldatori, è stato necessario effettuare la verifica di stabilità termica delle tubazioni in acciaio, condotta mediante analisi delle sollecitazioni, i cui risultati sono mostrati nell'Allegato 4, secondo quanto previsto dalla 31.3 ASME al fine di evidenziare(ed opportunamente compensare) i tratti che, sottoposti a differenziali termici, possono indurre notevoli dilatazioni rispetto alle massime ammissibile dalla normativa.

L'ultima fase di implementazione infrastrutturale ha riguardato il sistema DCS, esistente per l'impianto di gassificazione, per la movimentazione automatica delle valvole di regolazione, controllo e di sicurezza di nuova realizzazione e la raccolta e gestione dei principali parametri operativi di processo per l'impianto integrato gassificatore/cella a combustibile(Allegato 6).

5 ALLEGATI

Allegato 1: “Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l’accoppiamento con una cella a combustibile

Parte A: sviluppo del modello”

Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo(Univaq)

Allegato 2: “Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l’accoppiamento con una cella a combustibile

Parte A: sviluppo del modello,

Parte B: simulazioni in Chemcad”

Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo(Univaq)

Allegato 3: “Sistema di abbattimento gas acidi”

Gallucci Katia, Di Felice Luca, Foscolo Pier Ugo(Univaq)

Allegato 4: Progettazione esecutiva Impianto integrato Hydrosin/MCFC per la produzione di 125kWe – ENEA

Allegato 5: Piping Meccanico Impianto integrato Gassificatore di biomassa Hydrosin- cella a combustibile a carbonati fusi – ENEA

Allegato 6: Piping Elettro-strumentale Impianto integrato Gassificatore di biomassa Hydrosin-cella a combustibile a carbonati fusi – ENEA

Rapporto tecnico

Alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi con gassificatori di biomasse: analisi dei sistemi di clean up del gas e accoppiamento di un gassificatore di tecnologia nazionale con uno stack di celle

Allegato 1

Studi modellistici e termodinamici per l' accoppiamento dell'impianto Joule di idrogassificazione di biomasse con la MCFC da 125 KWe

Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo

Accordo di Programma MSE-ENEA

Piano Annuale di Realizzazione della seconda annualità

Tema di ricerca 5.2.5.11 “Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con l’utilizzo di biogas e biomasse”

Relazione Tecnica

“Studi modellistici e termodinamici per l’ accoppiamento dell’impianto Joule di idrogassificazione di biomasse con la MCFC da 125 KWe”

Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l’accoppiamento con una cella a combustibile
Parte A: sviluppo del modello

Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo

L’Aquila, Giugno 2010

Modello concettuale di un processo di gassificazione biomassa con miscela ossigeno vapore d'acqua, in reattore a letto interconnesso circolante, *Stesura di un nuovo modello in ambiente chemcad.*

La realizzazione del nuovo modello in chemcad vuole superare i maggiori limiti intrinseci del modello semi-empirico sviluppato in passato:

- Rendere le rese in char, tar e metano dipendenti dalle condizioni operative oltre dalle portate degli agenti gassificanti,
- l'approccio all'equilibrio della composizione di syngas dipendenti dalla temperatura e dai tempi di residenza nel reattore,
- Collegamento diretto con la tipologia del reattore a letto interconnesso circolante,
- l'influenza sul processo di gassificazione della pezzatura della biomassa alimentata,
- considerazione del *char* come un generico composto di C, H e O, anziché carbonio puro,
- considerazione dei tar, per includere senza limiti le specie desiderate con rese indipendenti ed non più limitati ad una singola specie chiave: naftalene.

Richiami sulle disponibilità modellistiche attuali ed i loro limiti intrinseci

Per i processi di gassificazione, da decenni, nella letteratura scientifica vengono correntemente proposti differenti modelli che possono essere classificati in stechiometrici, termodinamici di equilibrio e quelli cinetici. In particolare, ampio ricorso ai modelli termodinamici negli studi di fattibilità indica maggiore interesse dei ricercatori. Ciò è dovuto oltre alla loro semplicità e minore quantità di input necessari anche al crescente sviluppo dei simulatori di processo. Purtroppo, nonostante la generalità e potenzialità dei modelli puramente termodinamici, come testimoniato dai lavori precedentemente svolti e pubblicati, il loro campo di applicazione diretta risulta limitato inferiormente a temperature generalmente superiori ai 1000°C.

I maggiori scostamenti riguardano la presenza dei componenti organici, dal metano agli idrocarburi superiori e di solido residuo carbonioso, comunemente chiamato "char". Componenti che a causa della loro relativamente elevata energia libera di formazione, non dovrebbero trovarsi nei prodotti di gassificazione ad alta temperatura, assumendo il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico (Jand et al. 2006).

Nella letteratura scientifica sono altresì presenti continui tentativi per estendere le capacità predittive dei modelli di equilibrio ai processi condotti a temperature inferiori e di maggiore interesse industriale: dai 700 a 850°C. I tentativi di maggiore successo finora riportati sono di seguito elencati.

Alcuni ricercatori scelgono di imporre l'equilibrio solo ad un numero limitato di reazioni chimiche, solitamente reazioni che coinvolgono i 5 componenti principali presenti nel gas prodotto (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O). Tra le reazioni possibili spesso si incontrano in ordine di frequenza per quanto riguarda la fase gassosa, la reazione water shift oppure aggiungendo alla precedente anche la reazione reforming del metano, mentre per le reazioni eterogenee è al quanto utilizzata il carbonio grafiteo. Per le specie rimanenti le rese sono fissate in base alle considerazioni empiriche o alla disponibilità dei dati sperimentali.

Altri preferiscono di adottare il criterio tradizionale di approccio all'equilibrio, sia col metodo generale della minimizzazione di energia libera, che non richiede nessuna conoscenza delle reazioni chimiche coinvolte, sia con il metodo delle reazioni indipendenti all'equilibrio. L'approccio all'equilibrio o il suo equivalente metodo di considerare una frazione della conversione, si basano sul calcolo di equilibrio ad una temperatura virtuale diversa da quella misurata o imposta al gassificatore alla quale vengono calcolati i bilanci di energia. Il metodo benché elegante, presenta buona risoluzione solo per i processi che si trovano in condizioni prossimi all'equilibrio.

Tra alcuni infelici tentativi recenti ce anche quello di voler utilizzare il gradiente di energia libera per dirigersi, da un punto arbitrariamente scelto, in direzione dell'equilibrio verso un altro punto scelto ancora in maniera arbitraria. Questo metodo utilizza una reazione chimica globale e varia i coefficienti stechiometrici dei componenti in eccesso rispetto al numero dei bilanci elementari, per trovare una reazione stechiometrica, non potendo raggiungere l'equilibrio caratterizzato dai gradienti nulli, non impone nessun equilibrio al sistema e conserva la forte dipendenza dalla quantità iniziale delle specie e pertanto presenta oneri di calcolo e ben pochi vantaggi rispetto al modello puramente stechiometrico con la determinazione dei coefficienti in base ai dati sperimentali.

Una classe alla quale si riducono i modelli precedenti sono quelli di equilibrio semi-empirici che allo stato attuale sono i più affidabili poiché possiedono parametri impostabili, in base ai dati sperimentali sempre più disponibili. A questa categoria appartiene il modello precedentemente svolto in Chemcad. Ovviamente, sono possibili anche diverse combinazioni.

Come si è puntualizzato, i composti organici superiori non possono formarsi, all'equilibrio, al contrario della loro immancabile presenza sperimentale. È chiaro altrettanto che la formazione di questi composti, anche se in modeste quantità, avviene a spese di una produzione minore di specie gassose più leggere. Le strategie dei modelli semi-empirici di fatto si basano sulla assegnata produzione di tali specie dalla decomposizione della biomassa, in funzione dei parametri operativi e tipologie di alimentazione (Jand et al. 2006). Successivamente tali specie o dovranno by-passare i calcoli di equilibrio oppure convertirsi in specie clonate ma inerti per il calcolo dell'equilibrio chimico. Purtroppo, la loro stabilita natura e quantità nei primi stadi di calcolo rende particolarmente rigido il modello complessivo. Voler modificare successivamente la loro natura chimica o le loro rese, incide pesantemente sui calcoli successivi, in misura tale da rendere spesso più conveniente rielaborare un altro modello generale.

La causa della scarsa affidabilità dei modelli di equilibrio e di quelli da loro derivati è da cercare nei vari limiti cinetici imposti dal mondo reale al sistema termodinamico. I limiti cinetici di trasferimento di calore influenzano l'uniformità della temperatura, quelli sul trasporto di materia e cinetica chimica incidono sull'uniformità della pressione e delle concentrazioni dei vari componenti. Il grado delle non omogeneità all'interno delle apparecchiature dipende quindi, dal peso dei fenomeni cinetici controllanti che a loro volta sono funzioni delle condizioni operative e delle caratteristiche costruttive dell'apparecchiatura stessa. Ciò costituisce un fattore limitante dei modelli di equilibrio, basati sulla definizione univoca delle variabili macroscopiche uniformi nello spazio e nel tempo, ma anche il loro punto di forza in termini della universalità e non dipendenza dalle apparecchiature. I tempi caratteristici dei vari fenomeni non svolgono nessun ruolo nella termodinamica classica, ma allo stesso momento sono determinanti in tutti i fenomeni reali di trasporto e cinetici che avvengono all'interno delle apparecchiature. Pertanto, la stesura di un modello concettuale che soddisfi le suddette richieste con risultati confrontabili coi dati sperimentali, pur volendo non trascurare uno strumento semplice ma potente come il calcolo dell'equilibrio termodinamico, non può prescindere dall'includere, con termini e tecniche opportune, le maggiori non uniformità presenti all'interno del reattore. È possibile definire localmente all'interno del reattore delle zone omogenee a ciascuna delle quali applicare un modello

idealizzato specifico e successivamente comporre i diversi sub-modelli in termini di scambi di materia e di energia fisicamente accettabili, in modo da rispettare i bilanci globali di materia e di energia al reattore.

Si arriva pertanto ad una trattazione fenomenologica dei vari processi. È da sottolineare che i fenomeni cinetici controllanti e le non uniformità all'interno del reattore debbano essere descritti in base ai processi chimico fisici che avvengono all'interno del reattore e sono pertanto da considerarsi intimamente legati alla sua tipologia ed alle sue condizioni operative.

Nel presente studio ci si riferisce alla tipologia dei gassificatori a due letti fluidizzati interconnessi con la circolazione del solido, riportato in figura, in possesso all'Enea.

La conoscenza del progetto costruttivo del gassificatore e la disponibilità dei risultati di alcune prove sperimentali eseguite in passato, suggeriscono la suddivisione virtuale del suo volume interno in almeno tre zone intimamente connesse, che possono ragionevolmente considerarsi uniformi, ma distinte per il trasporto di calore, mescolamento e reazioni in cui hanno luogo.

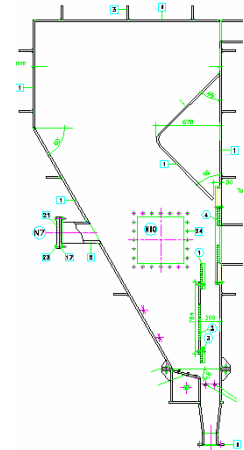
- Una prima zona, contenente parte del letto fluidizzato di sabbia, addebito all'alimentazione della biomassa vergine dove, a causa della presenza di materiale vergine e del deficit dei reagenti ossidanti, avvengono prevalentemente la devolatilizzazione rapida della biomassa e la gassificazione di una parte del char prodotto;
- Una seconda zona, adiacente alla prima e con essa comunicante sia attraverso la circolazione del letto fluidizzato che la conduzione termica, destinata alla combustione del residuo char trasportato con la circolazione interna dalla zona precedente.
- Infine, una terza zona chiamata tecnicamente freeboard, di volume non trascurabile, che raccoglie e mescola tutti i gas prodotti con eventuali trascinalenti delle polveri e li convoglia verso l'uscita dal reattore.

Ciascuna delle tre zone dovrà essere descritta non solo da un proprio modello specifico e rappresentativo delle trasformazioni che avvengono al suo interno ma allo stesso tempo i sub-modelli ottenuti devono essere implementabili in un simulatore Chemcad e produrre risultati affidabili coi modelli globali di "latent heat" e "ideal vapor pressure: Raoult, Henry" per il calcolo di entalpie e di equilibri di fase selezionati.

La suddivisione del reattore in tre zone presenta notevoli vantaggi. In primis, permette di costruire una struttura modulare, adottare e verificare scelte modellistiche *libere* per ciascuna zona, decidere il suo grado di approssimazione e lasciare la possibilità di apportare eventuali miglioramenti successive. La struttura modulare, ovviamente fornisce maggiore elasticità nella combinazione dei vari sub-modelli per simulare al meglio l'insieme complessivo delle reazioni chimiche e degli scambi termici che avvengono all'interno del gassificatore.

Linee guida per l'implementazione del modello: analisi teoriche ed esperienze pratiche

Il primo processo chimico che subisce la biomassa alimentata nel letto fluidizzato, una volta raggiunti circa i trecento gradi è la devolatilizzazione. Le prove sperimentali della devolatilizzazione, con iniezione di lotti di particelle sferiche indicano tempi di devolatilizzazione crescenti al crescere della pezzatura di biomassa e/o diminuzione della temperatura del gassificatore, la presenza dell'agente fluidizzante sembra svolgere un ruolo secondario in questa fase. Durante la devolatilizzazione dei materiali legnosi si ha lo sviluppo della maggior parte dei volatili che possono raggiungere circa lo 80% del peso iniziale.



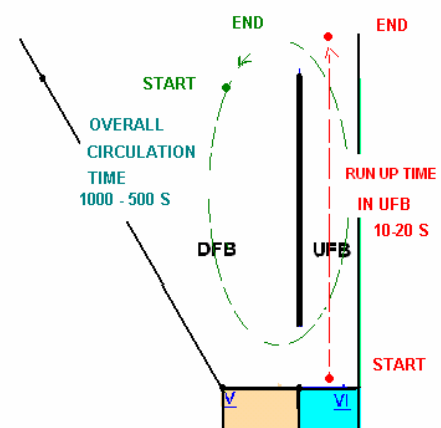
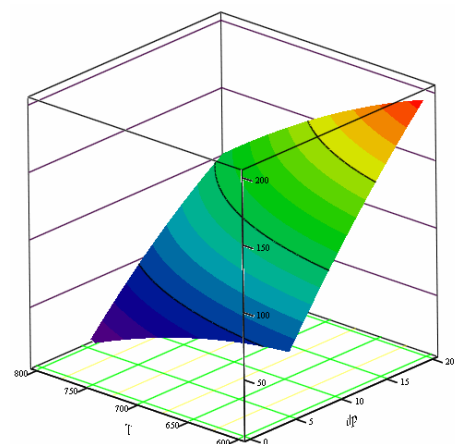
L'ambiente esterno, cioè il letto fluidizzato di inerte, contribuisce in maniera significativa soprattutto con la propria inerzia termica e la capacità di garantire elevati scambi termici a temperatura elevata. Per avere una stima dei tempi di devolatilizzazione, in condizioni operative e pezzature diverse è possibile ricorrere alla sperimentazione diretta o utilizzare modelli matematici ordinariamente disponibili per una singola particella (Jand Foscolo 2005). La regressione del secondo ordine dei risultati delle nostre prove di devolatilizzazione delle sferette di faggio di diametro fino a 20mm, nei letti fluidizzati da azoto, vapore d'acqua e loro miscela ci permettono di disporre della seguente correlazione che fornisce dipendenza dei tempi di devolatilizzazione, calcolata in secondi, dalla temperatura del reattore e dal diametro delle particelle.

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 2 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{coeffs} = \begin{pmatrix} -0.01522 \\ -0.00075 \\ 0.89585 \\ -274.78961 \\ 21.47096 \\ -0.11333 \end{pmatrix} \quad \tau(dp, T) := \sum_{i=0}^{\text{last}(\text{coeffs})} \left[\text{coeffs}_i \cdot \left(\frac{dp}{\text{mm}} \right)^{I_{i,0}} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{I_{i,1}} \right]$$

la correlazione riportata in figura per temperature del letto dai 600 ai 800°C indica tempi dai 30 ai 200 secondi per le sferette di faggio da 5 ai 20mm di diametro. In allegato alla presente relazione verrà fornito il modello matematico della devolatilizzazione, pubblicato nel 2005, ed il listato del codice numerico implementato in mathcad. Tale modello oltre alle informazioni fornite dalla regressione per particelle di faggio, consente di prevedere la quantità di sostanze volatili e di char residuo in funzione del tempo trascorso. In questo modo, dove il tempo di residenza delle particelle nella sezione di devolatilizzazione non fosse sufficiente, si può intervenire sulla conversione della devolatilizzazione di biomass, aggiungendo anche la sua combustione alla sezione di combustione in modo da mantenere ancora nel modello l'influenza relativa alla pezzatura della biomassa sulle rese di char, volatili e calori svolti nella sezione di combustione anche per condizioni estremi e non consigliate di esercizio.

Altrettanto è molto importante sottolineare l'influenza del restringimento delle particelle in seguito alla loro devolatilizzazione, valore misurato sperimentalmente, di cui si tiene conto nel modello. I nostri dati evidenziano che una riduzione finale del 50% del volume di ogni particella al termine della devolatilizzazione, è una stima affidabile in caso delle sferette di faggio.

Nonostante generalmente i tempi di devolatilizzazione non vincolano i risultati nella zona di devolatilizzazione, cioè la circolazione del letto in condizioni operative consigliate garantisce tempi di residenza delle particelle sufficienti, come evidenziato dagli studi sul modello a freddo del reattore e riportato in figura (Foscolo et al., 2007), si produce un residuo solido char con diametri iniziali di circa 80% del diametro della biomassa vergine.



Le reazioni di questo solido con agenti gassificanti sono notoriamente più lente di almeno un ordine di grandezza e risentono maggiormente dei limiti del trasporto molecolare all'interno delle particelle, essendo assente il trasporto convettivo dovuto al rilascio dei volatili, con una costante cinetica apparente presumibilmente fortemente dipendente dal diametro istantaneo delle particelle (Jand 1998). Il che porta ad un'altra constatazione confermata dall'evidenza sperimentale; *prove di gassificazione della biomassa, a temperatura controllata, indicano una quantità crescente di char nel letto fluidizzato al crescere della pezzatura di biomassa alimentata con la stessa portata.*

Il punto è che la dipendenza quasi lineare del tempo caratteristico della devolatilizzazione dal diametro della biomassa e la dipendenza, maggiore, del tempo caratteristico della reazione di gassificazione del char dal suo diametro, considerate assieme, permettono di concludere che al crescere della pezzatura della biomassa c'è da aspettarsi un maggiore holdup del char nella prima zona, quella di devolatilizzazione. Con la logica conseguenza più importante che, a circolazione del solido inerte costante, ci sarà maggiore apporto del char verso la zona della combustione, dove il suo consumo con reazioni di combustione a temperature più alte, avviene più velocemente anche se sempre dipendente dal diametro istantaneo delle particelle.

Schema concettuale del reattore, Suddivisione in tre zone specifiche, Implementazione di tre sub-modelli corrispondenti

⊗ Nella seconda zona, si possono assumere come fenomeni principali: la combustione del char, il riscaldamento del letto inerte circolante e lo scarico di una parte del char dal reattore. Per descrivere la reazione di combustione del char nella seconda zona, essendo generalmente assente l'ossigeno nel gas prodotto, si utilizza il modello di reattore stechiometrico, con la conversione unitaria impostata all'ossigeno alimentato in questa zona ed un carico termico sottratto pari alla elevata potenza richiesta dalla reazione di decomposizione biomassa in condizioni standard. La scelta è giustificata poiché, le reazioni di combustione char ad alte temperature portano sempre al consumo totale di ossigeno se non risulti mancante il combustibile char. Pertanto, il modello del reattore stechiometrico per la combustione del char permette di utilizzare a pieno l'indipendenza della conversione dalla temperatura, verificata a così alte temperature, permettendo di sottrarre un carico termico desiderato.

⊗ Nella prima zona, si possono assumere come fenomeni principali: l'alimentazione di biomassa, la sua devolatilizzazione, la gassificazione di una parte del char prodotto e lo scambio termico attraverso la conduzione e la circolazione del letto inerte.

Tra le due reazioni: la devolatilizzazione della biomassa e la gassificazione del char, la reazione principale è senz'altro la devolatilizzazione rapida della biomassa. È una trasformazione chimica complessa, spinta dal forte calore fornito ad alta temperatura con grande evoluzione dei volumi gassosi. La sua descrizione cinetica dettagliata richiederebbe assemblaggio dei modelli di devolatilizzazione di una singola particella con metodi statistici e fluido dinamici. D'altra parte l'assunzione di equilibrio chimico per questa reazione è alquanto rischiosa in quanto si è oltre alla fase gassosa, in presenza del solido biomassa con proprietà termodinamiche difficili da stimare. Nell'ipotesi di rispettare le regole suggerite per la conduzione del gassificatore in termini delle portate e la pezzatura massima di biomassa, i tempi di residenza delle particelle alle comuni temperature operative in questa zona sono sufficienti a considerare la devolatilizzazione completa. Pertanto la scelta adeguata del modello di reazione è ancora il reattore stechiometrico operante a condizioni standard (25°C, 1 atm), in cui avviene la decomposizione completa della biomassa come unico reagente.

La scelta di far avvenire la reazione alle condizioni standard è nel voler tenere in conto più accuratamente possibile, l'elevata quantità di calore richiesto da tale reazione. La misura più accurata è ottenibile dalla reazione condotta in condizioni standard che utilizzi come proprietà termodinamiche della biomassa solo il suo poter calorifico standard. I coefficienti

stechiometrici di questa reazione sono stimati in base ai dati sperimentali di rese in char e volatili. La seconda reazione importante da non trascurare nella descrizione di questa zona è la gassificazione di una parte di char prodotto dalla devolatilizzazione. Il poter calorifico di un generico char, ricco in carbonio e contenente idrogeno ed ossigeno, in assenza dei dati sperimentali, è stimabile dalle correlazioni proposte per il carbone in base alla sua composizione elementare.

Si è assunto come **primo parametro del modello** la frazione di char che si trasferisce alla zona di combustione, la restante parte dovrà subire la completa gassificazione con reagenti alimentati, per trasformarsi in gas e carbonio sotto forma di nerofumo, prima di poter lasciare la zona di devolatilizzazione. In presenza delle incertezze sulle proprietà termochimiche del solido char si utilizza una reazione di gassificazione che porti alla formazione di componenti gassosi e alla produzione di nerofumo in un reattore adiabatico e stechiometrico, la resa in nerofumo è assunta pari ad un valore ragionevole di circa 10% del char gassificato. Resta da tenere in conto l'effetto della temperatura in questa zona sulla composizione del prodotto principale gassoso. Pertanto, i prodotti della gassificazione dopo essere mescolati con quelli della devolatilizzazione, sono fatti reagire in un reattore di equilibrio adiabatico dedicato alla reazione water shift.

A questo punto la temperatura nella zona di devolatilizzazione è calcolata dall'apporto dell'energia sotto forma di calore di reazione standard per la completa devolatilizzazione della biomassa in condizioni standard al netto del calore di formazione standard di una parte del char uscente verso la zona di combustione, più calori sensibili provenienti da agenti gassificanti e biomassa, alimentati in questa zona, e dal consumo di energia sotto forma di calore di reazione per la completa gassificazione della restante parte di char e calore di reazione per portare all'equilibrio la reazione water shift, che determinano la composizione totale di gas nella zona di devolatilizzazione.

Manca però lo scambio di calore tra le due zone, dovuto alla conduzione attraverso il setto divisore ed alla circolazione di una parte del letto fluidizzato. Trattandosi di calore scambiato per mescolamento del letto inerte e conduzione è da considerarsi ovviamente funzione della differenza di temperatura tra le due zone stesse. Mettendo in contatto le due correnti in uno scambiatore virtuale equicorrente, è possibile disporre di un altro parametro legato al fenomeno di scambio di calore ed ai suoi tempi caratteristici; per esempio si può decidere il salto motore minimo raggiungibile, che rispecchia quindi la differenza di temperatura minima tra i due letti e la capacità massima di trasporto di calore da parte del letto fluidizzato a circolazione costante.

Fissando quindi l'approccio minimo nello scambiatore è possibile valutare le temperature nelle due zone di combustione e di devolatilizzazione. Da ultimo, va notato che variata la temperatura nella zona di devolatilizzazione, a causa di scambio di calore con la zona di combustione, la composizione del gas non verifica più la condizione di equilibrio water shift quindi, è necessario apportare una correzione alle concentrazioni e alle temperature calcolate che sono da considerarsi di prima approssimazione. È necessario imporre un calcolo iterativo per trovare la composizione e le temperature corrette nelle due zone, intimamente collegate. Come parametro di iterazione, si sceglie la temperatura di approccio all'equilibrio che permette di anticipare l'aumento di temperatura a causa dello scambio termico e di calcolare la reazione all'equilibrio ad una temperatura a priori opportunamente scelta. Si farà variare la temperatura di approccio all'equilibrio nel reattore adiabatico di water shift, fintanto che il gas a valle dello scambiatore, dopo aver ricevuto calore dalla zona di combustione, non verifichi la composizione di equilibrio per la reazione di water shift.

Si vede bene, come questa reazione, attraverso la dipendenza della sua costante di equilibrio dalla temperatura e la sua tonalità termica, legghi la composizione del gas nella zona di devolatilizzazione con l'apporto di energia da parte della zona di combustione attraverso uno scambiatore di calore che simula la circolazione di una parte del letto fluidizzato e la

conduzione di calore tra di essi. La pezzatura della biomassa parametrizzato dalla frazione di char inviato alla zona di combustione a sua volta incide sulle temperature e permette di realizzare il legame tra la pezzatura della biomassa, temperature nei due letti, la composizione del gas e la quantità di char non combusto scaricato dalla zona di combustione.

In breve, in presenza di grande quantità dei volatili prodotti dalla devolatilizzazione e del vapore alimentato, è prudente non trascurare la possibilità di avere reazioni con tonalità termiche apprezzabili, spinte dalla loro lontananza da equilibrio. È stato quindi imposto alla composizione di gas di soddisfare sempre l'equilibrio della reazione water shift in un reattore di equilibrio condotto in modalità adiabatica. Quantità di calore sensibile scambiato sia dalla circolazione del letto inerte che per la conduzione, portano ad una temperatura a priori incognita della zona di devolatilizzazione.

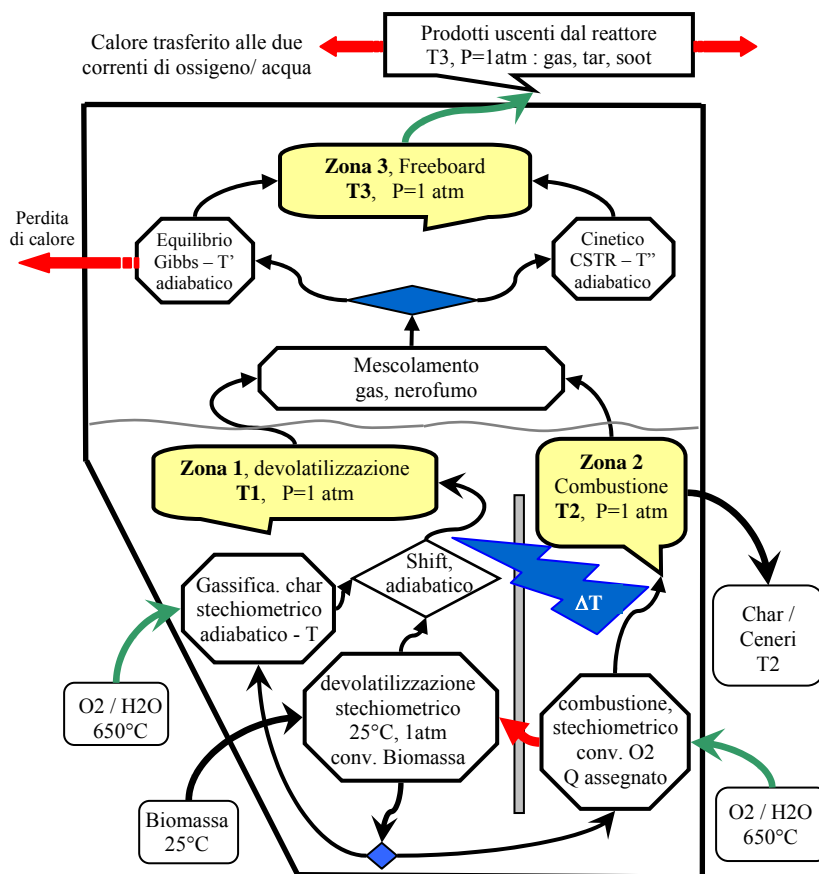
Essendo estremamente difficile misurare la composizione del gas uscente dalla zona di devolatilizzazione, ma disponibile la misura della temperatura, nel modello delle reazioni per la zona di devolatilizzazione oltre al reattore per la decomposizione di biomassa è stato inserito un separatore interno di char che invia la parte destinata alla gassificazione ad un secondo reattore adiabatico e stechiometrico per la sua conversione in gas e nerofumo. L'aggiunta di un modello che simuli adeguatamente il trasferimento di calore che avviene dalla zona di combustione alla zona di devolatilizzazione mediante la circolazione del letto fluidizzato del solido inerte, completa la descrizione delle due zone con la connessione termica con quella di materia. Il trasferimento del calore che avviene tra le due zone è dovuto oltre che alla conduzione, al mescolamento di due letti fluidizzati a diverse temperature. Pertanto, per simulare il meccanismo del trasferimento di calore, si ricorre al modello dello scambiatore tubolare in equicorrente. Per calcolare le temperature rappresentative nelle due zone, i prodotti della zona di combustione verranno messi in contatto termico indiretto coi prodotti della zona di devolatilizzazione in uno scambiatore equicorrente prima di essere inviati alla terza zona "freeboard". **Il secondo parametro** del modello che rappresenta l'efficienza dello scambio termico è il salto minimo di temperatura raggiungibile nello scambiatore. Valore impostato a 70°C che rappresenta la differenza massima di temperatura tra i due letti tollerata grazie alla buona circolazione del materiale solido.

☉ Nella terza zona, si possono assumere come fenomeni principali: l'adiabaticità dei processi a meno delle perdite di calore verso esterno, mescolamento delle due correnti entranti, dalle zone di combustione e di devolatilizzazione, ciascuna con la propria temperatura, composizione e portata e l'uscita di tutto il materiale in forma di gas e di nerofumo.

La terza zona, posizionato in testa al reattore, riceve correnti da entrambe le zone sottostanti, avendo un volume grande e quasi tutta occupata dalla fase gassosa ad alta temperatura. Il freeboard durante le prove ha sempre registrato temperature più elevate rispetto alle due zone sottostanti. In questa zona, ricca di vari componenti e tempi di residenza non trascurabili, possono avvenire diversi fenomeni: scambio termico, dispersione, mescolamento, segregazione e reazioni secondarie. Tutta l'alimentazione meno parte di char residuo e ceneri scaricati dalla zona di combustione, raggiunge questa zona ed i prodotti e reagenti provenienti dalle due zone sottostanti possono dar luogo ai fenomeni aventi tempi caratteristici minori rispetto ai tempi di residenza in questa zona. Possono avvenire reazioni secondarie tra cui cracking, reforming, consumo o formazione dei nuovi composti. La possibilità di avere serie di reazioni multiple, suggerisce l'utilizzo dei modelli di equilibrio generalizzati come reattore di Gibbs, d'altra parte la presenza sperimentalmente verificata delle famiglie di sostanze *pesanti* con elevata energia libera di formazione e pertanto sul piano termodinamico poco stabili, fa pensare alla presenza dei vincoli cinetici alla loro trasformazione in quelli più leggeri e stabili. Resta pertanto conveniente introdurre un **reattore cinetico** contenente reazioni parallele di formazione, che ricorrendo ai dati sperimentali specifici e misure accurate di composizioni permette di completare in maniera soddisfacente questa zona.

Il **terzo parametro del modello** è costituito dal frazionamento della corrente risultante dal mescolamento delle correnti entranti da zone di combustione e di devolatilizzazione. Il frazionamento in due correnti permette di inviare in parallelo, la gran parte all'equilibrio chimico generalizzato in un reattore di Gibbs, e la restante piccola parte ad un reattore cinetico a mescolamento perfetto con reazioni in parallelo per la formazione di metano ed altri idrocarburi sperimentalmente riscontrati a spese di specie opportunamente scelte, in questo caso sono utilizzate il nerofumo e vapore d'acqua. Le perdite di calore verso esterno possono essere incluse in tutte le tre zone in funzione dei salti di temperatura con l'ambiente, lavoro che può essere considerato tra i perfezionamenti del modello. Per ora le perdite di calore sono considerate confinate a questa zona, considerata a temperatura più alta, in modo da non rendere più complesse le zone sottostanti e tenere semplici le convergenze richieste dai calcoli iterativi; il reattore cinetico può lavorare in modalità adiabatica in modo da rendere le loro rese dipendenti più facilmente dalla temperatura lasciando la potenza termica persa al carico termico del reattore generalizzato di Gibbs. Il bilancio termico complessivo del gassificatore quindi deciderà le temperature in gioco includendo il preriscaldamento delle correnti di alimentazione vapore ossigeno a carico del gas uscente.

Merita osservare che la formazione delle sostanze termodinamicamente instabili in maniera singola ed indipendente è ovviamente un processo virtuale. I reattori cinetici hanno valenza modellistica e non fisica. La legge cinetica di tali reazioni è anche essa virtuale e frutto di convalidazione del modello, vanno considerati come strumenti matematici disponibili, flessibili ed estendibili per la descrizione dei fenomeni complessi di produzione di spettro di sostanze non ben definite chiamate "tar" in funzione della temperatura e dei tempi di residenza.



Le reazioni di formazione in prima approssimazione possono utilizzare leggi cinetiche tradizionali del primo ordine. Essendo reattori di formazione tar per poter descrivere il noto

trend della diminuzione dei tar all'aumentare della temperatura dovranno essere caratterizzati da energie di attivazione virtuali negative, mantenendo la stesura del modello semplice e funzionale. Basteranno quindi almeno due serie di dati sperimentali a temperature diverse per poter determinare i parametri cinetici e rendere il modello predittivo per un particolare processo di gassificazione in questa tipologia del reattore.

Per maggiore chiarezza, in figura vengono schematizzati tutti i sub-modelli costituenti il modello concettuale e le loro connessioni. I tre parametri principali del modello: due divisori ed un salto termico minimo, sono indicati dal riempimento in azzurro.

Una soluzione apparentemente interessante ma alquanto inconveniente, per evitare di ricorrere ai reattori cinetici di formazione (reazioni di formazione), è quella di sostituirli con reattori cinetici di consumo tar con energie di attivazione positive che ancora conservano la capacità di fare previsioni in termini di temperature e tempi di residenza, ma ciò richiede di includere la formazione dei tar nelle zone di devolatilizzazione e/o di combustione nei reattori stechiometrici di decomposizione biomassa e/o di gassificazione char oppure direttamente nel freeboard. Tale soluzione è sempre realizzabile grazie alla struttura modulare del modello, ma rende il modello rigido e vincolato ad avere un numero limitato di specie rappresentative del tar, con ciascuna loro produzione iniziale a priori fissata. Successivamente tali specie dovranno attraversare inalterate il reattore di Gibbs e a valle convertirsi nei reattori cinetici.

La modellizzazione di scambio termico effettuata in termini di salto minimo della temperatura può ottenere la sua verifica ed il suo grado di approssimazione, dalla costruzione di un modello fluido dinamico a parametri distribuiti condotto in regime stazionario del letto fluidizzato circolante che tenga in conto dell'inerzia termica della sabbia, della geometria del gassificatore e dell'entità della circolazione.

Calcoli preliminari e lo schema di processo in Chemcad

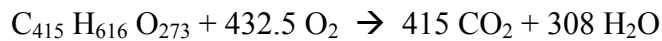
Per quanto riguarda la Biomassa e le portate di alimentazione si prende a riferimento il lavoro presentato alla conferenza: 16th European Biomass.

Definizione della biomassa e char come *pseudo-components* ,proprietà termiche e reazioni principali:

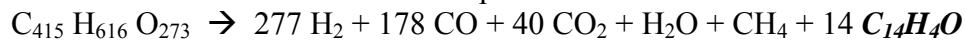
Calcolo della formula bruta in base all'analisi elementare $C_{415} H_{616} O_{273}$ (9973.33 gm/mole)
(per ragioni di maggiore affidabilità dei risultati di simulazione vengono trascurati le piccole quantità di N, S e Cl nella biomassa)

Calcolo dell'entalpia di formazione standard in base al HHV= 19 MJ/kgdaf: $\Delta H^\circ = -6214.34$ kJ/kg (file chemcad di riferimento: verifica biomassa)

Reazione di combustione verifica HHV biomassa:

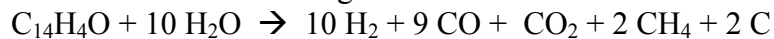


Sezione di devolatilizzazione con la produzione di solido **Char**:



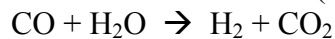
Condizioni standard; conversione Biomassa =100%

Parte char da inviare alla gassificazione

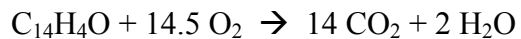


Condizione isobara e adiabatica; conversione Char = 100%

Reazione di water shift (via equilibrio):

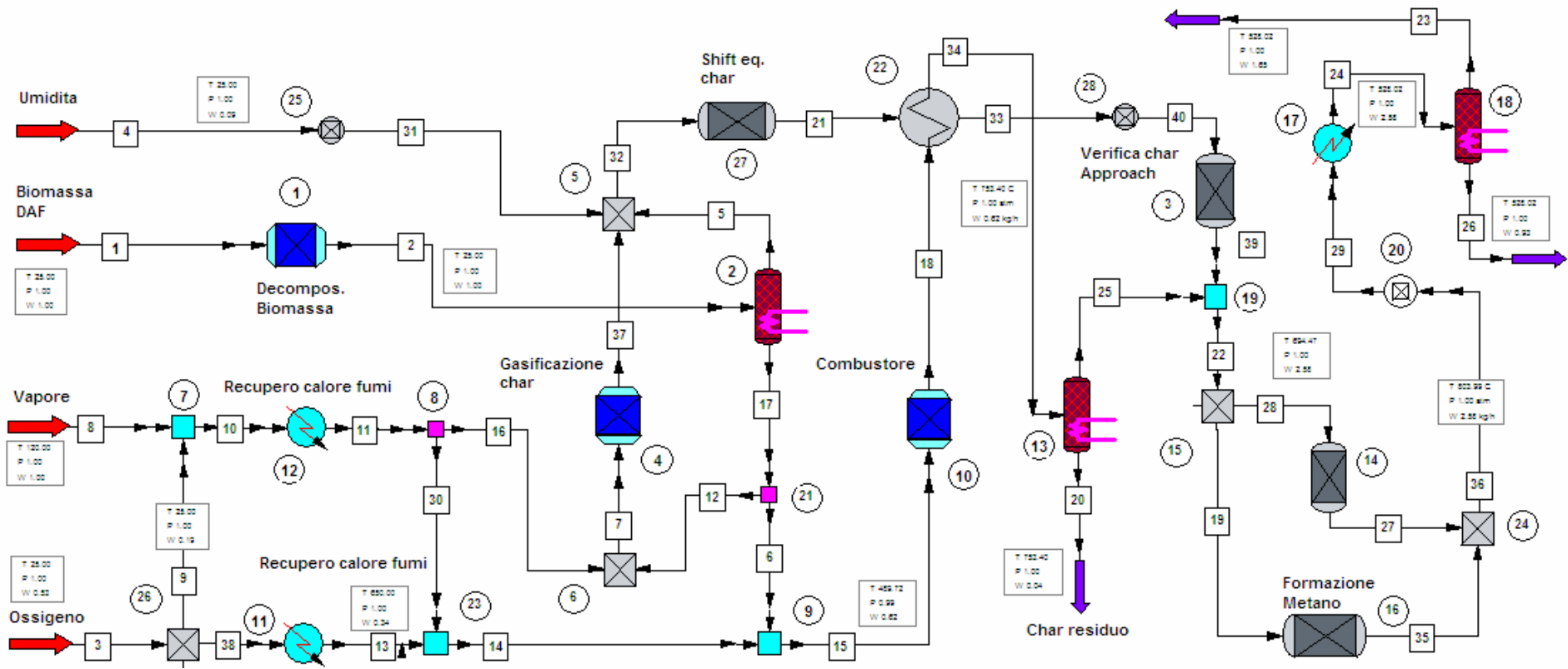


Parte di char da inviare alla combustione



Condizione isobare con carico termico assegnato; conversione ossigeno = 100%

Schema di processo in Chemcad



Bibliografia

N. Jand, V. Brandanti, P.U. Foscolo, *Thermodynamic limits and actual product yields and compositions in biomass gasification processes*, Industrial and Engineering Chemistry Research 45 (2006) 834-843.

N. Jand and P.U. Foscolo, *Decomposition of Wood Particles in Fluidized Beds*, Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (2005) 5079-5089.

N. Jand, *Gassificazione di biomasse in letto fluidizzato per la produzione di idrogeno e gas di sintesi*, Ph.D. Thesis, Università di Napoli Federico II, Napoli, Italy, 1998.

P.U. Foscolo, A. Germanà, N. Jand, S. Rapagnà, *Design of cold model testing of a biomass gasifier consisting of two interconnected fluidized beds*, Powder Technology 173 (2007) 179-188.

Appendice

Equazioni del modello per la descrizione della devolatilizzazione di una singola particella

$$m_{w0} - m_w(t) \rightarrow v m_v + (1-v) m_c; \quad X_w = \frac{m_{w0} - m_w(t)}{m_{w0}}; \quad m_{w0} = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \rho$$

Devolatilizzazione,
vincolo stechiometrico,

$$\frac{dm_w(t)}{dt} = \dot{m}_w = -Kr(t) m_w(t)$$

Bilancio di materia,

$$R(t) = \sqrt[3]{R_0^3 - (R_0 - R_f) X_w}; \quad R_f = R_0 \sqrt[3]{0.5}$$

Raggio istantaneo della
particella,

$$Kr(t) = \frac{3}{R(t)^3} \int_0^{R(t)} A e^{-E/RT(r)} r^2 dr; \quad A(R_{0i}) = A_0 (R_{0i}/R_0)^{\alpha}$$

Costante cinetica media
apparente,

$$\rho C_p \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 k_{eff} \frac{\partial T(t)}{\partial r} \right)$$

Conservazione di
energia,

$$k_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} = h (T_b - T_s) + \frac{\sigma (T_b^4 - T_s^4)}{\frac{1}{\epsilon_p} + \frac{1}{\epsilon_d} - 1} + \frac{\dot{m}_v C_{pv}}{4\pi R(t)^2} (T_b - T_s)$$

Condizioni al contorno
sulla superficie, ed

$$k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

al centro della particella.

Valori tipici utilizzati nel modello per sferette di faggio nel reattore di laboratorio

Property	Symbol	Value	Units
Biomass density (daf)	ρ	613.5	kg/m ³
Solid specific heat	C_p	1500	J/kg K
Volatiles specific heat ^(*)	C_{pv}	2000	J/kg K
Solid thermal conductivity	k_{eff}	0.11	W/m K
Pre-exp. factor (for $R_0=R_{01}$)	A_0	1.5	sec ⁻¹
Activation energy	E	20500	J/mol
Exponent in $A(R_{0i})$	α	0.7	-
Heat transfer coefficient	h	335	W/(m ² K)
Biomass particle radius	$R_{01}, R_{02},$ R_{03}, R_{04}	2.5, 5, 7.5, 10	mm
Volatiles yield (volatiles/biomass daf)	v	0.8	-
Stefan-Boltzmann constant	σ	$5.67 \cdot 10^{-08}$	W/(m ² K ⁴)
Particle emissivity (Palchonok et al., 1997)	ϵ_p	0.8	-
Bed emissivity (Palchonok et al., 1997)	ϵ_b	0.8	-

Listato del programma in mathcad

Programma di calcolo devolatilizzazione

tolleranza di convergenza: $\varepsilon := 0.001$

Proprietà fisiche della particella e tempo caratteristico in funzione del raggio

$$\rho := 613.5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad dp := 10\text{-mm} \quad cp := 1500 \frac{\text{joule}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \quad kc := 0.11 \frac{\text{watt}}{\text{m}\cdot\text{K}}$$

$$\text{Dif} := \frac{kc}{\rho \cdot cp} \quad \text{Rg} := \frac{dp}{2} \quad \tau(\text{Rg}) := \frac{\text{Rg}^2}{\text{Dif}} \quad T0 := 298\text{-K} \quad \text{Tf} := (740 + 273)\cdot\text{K}$$

$$\text{Tf} = 1013\text{K}$$

Calcolo del termine di irraggiamento, funzione del raggio e delle temperature iniziali e finali.

$$\lambda := \frac{T0}{\text{Tf}} \quad \sigma := 5.67051 \cdot 10^{-8} \frac{\text{watt}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4} \quad \varepsilon_p := 0.8 \quad \varepsilon_b := 0.8 \quad \alpha(\text{Rg}) := \frac{\sigma \cdot \text{Rg} \cdot \text{Tf}^3}{\left(\frac{1}{\varepsilon_p} + \frac{1}{\varepsilon_b} - 1\right) \cdot kc}$$

$$\text{as}(t) := \lambda + (1 - \lambda) \cdot t \quad \text{IRR}(t, \text{Rg}) := (1 + \text{as}(t)) \cdot (1 + \text{as}(t)^2) \cdot \alpha(\text{Rg}) \cdot (1 - t)$$

Calcolo del termine di convezione, funzione del raggio e delle temperature finali.

Proprietà fisiche del fluido alla temperatura del reattore

$$\text{hc} := 335 \frac{\text{watt}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \quad \text{Bi}(\text{Rg}) := \frac{\text{hc} \cdot \text{Rg}}{kc} \quad \text{CON}(t, \text{Rg}) := \text{Bi}(\text{Rg}) \cdot (1 - t)$$

Adimensionalizzazione del campo termico, discretizzazione per il campo termico, si decide il passo spaziale vedi stabilità metodo esplicito:

$$\text{rf} := 1 \quad \text{n} := 80 \quad \text{h} := \frac{\text{rf}}{\text{n}} \quad \delta := \frac{1}{10} \quad \text{k} := \delta \cdot \text{h}^2 \quad \text{i} := 0.. \text{n}$$

Risoluzione delle condizioni al contorno, calcolo della temperatura superficiale.

Si richiede raggio, profilo di temperatura, discretizzazione spaziale e temperatura adim.

$$\text{bun}(t, \text{Rg}, \text{Qg}) := \text{CON}(t, \text{Rg}) + \text{IRR}(t, \text{Rg}) - \text{Qg}$$

$$\text{bunc}(t1, \text{h}, t, \text{Rg}, \text{Qg}) := t1 + \text{h} \cdot \text{bun}(t, \text{Rg}, \text{Qg})$$

$$\text{bond}(\text{fb}, z2, \varepsilon, \text{Qg}) := \left| \begin{array}{l} \text{chek} \leftarrow 1 \\ z1 \leftarrow z2 \\ \text{while } |\text{chek}| \geq \varepsilon \\ \quad \left| \begin{array}{l} z \leftarrow \text{fb}(z2, \text{h}, z1, \text{Rg}, \text{Qg}) \\ \text{chek} \leftarrow z - z1 \\ z1 \leftarrow z \end{array} \right. \\ z1 \end{array} \right.$$

Definizione dell'equazione da risolvere

Equazione per il profilo di temperatura nei punti interni della particella ($0 < r < r_{ext}$)

$$\text{solu}(\text{Tin}z) := \left[\begin{array}{l} \text{for } j \in 0..n \\ T_{j,0} \leftarrow \text{Tin}z_j \\ \text{for } i \in 1..n-1 \\ \left[T_{i,1} \leftarrow T_{i,0} + \frac{k}{h^2} \cdot (T_{i-1,0} + T_{i+1,0} - 2 \cdot T_{i,0}) + \frac{2 \cdot k}{i \cdot h^2} \cdot (T_{i+1,0} - T_{i,0}) \right] \\ T \end{array} \right]$$

Conversione temperature

$$f(\theta) := T_0 + \theta \cdot (T_f - T_0)$$

$$R_{cg} := 8.314510 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$$

Definizione di m_0 , v = frazione volatili e cp_v dei volatili.

Calcolo dei volatili sviluppati. Sono richiesti il profilo di temperatura e la discretizzazione spaziale vettore y .

Calcolo della costante cinetica (A , E).

$$m_0 := \left(\frac{dp}{2} \right)^3 \cdot \rho \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \quad v := 0.8 \quad cp_v := 2000 \frac{\text{joule}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad y_i := i \cdot h$$

Proprietà cinetiche:

$$E1a := \frac{E1}{R_{cg}}$$

$$k_{cin}(T) := A1 \cdot \exp\left(\frac{E1a}{-T}\right)$$

$$E1 \equiv 20500 \frac{\text{joule}}{\text{mole}}$$

$$x\alpha(dp) \equiv \left(\frac{dp}{5 \cdot \text{mm}} \right)^{0.7}$$

$$A1 \equiv \frac{1.5}{x\alpha(dp)} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$K_{cinm}(\text{Temp}) := 3 \cdot \sum_{i=0}^n \left(k_{cin}(f(\text{Temp}_i)) \cdot i^2 \cdot h^3 \right) \quad tm(\text{Temp}) := 3 \cdot \sum_{i=0}^n \left(\text{Temp}_i \cdot i^2 \cdot h^3 \right)$$

$$W_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}) := K_{cinm}(\text{Temp}) \cdot \text{mas}$$

$$H_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}, R_{g}, t) := W_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}) \cdot \frac{cp_v}{kc \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_g} \cdot (1 - t)$$

Calcolo del profilo di temperatura arricchito dei punti estremi, con controllo sulla portata di volatili sviluppata.

$$\text{aggiorna}(\text{IN}, \text{Qg}, \varepsilon) := \left[\begin{array}{l} \text{ciclo} \leftarrow \text{solu}(\text{IN}) \\ \text{ciclo}_{0,1} \leftarrow \text{ciclo}_{1,0} + \frac{6 \cdot k}{h^2} \cdot (\text{ciclo}_{1,0} - \text{ciclo}_{0,0}) \\ \text{ciclo}_{n,1} \leftarrow \text{bond}(\text{bunc}, \text{ciclo}_{n-1,1}, \varepsilon, \text{Qg}) \\ \text{ciclo} \langle 1 \rangle \end{array} \right]$$

mom1 è la portata calorica dei gas calcolato

$$\text{newtemp}(\text{IN}, \text{Qg}, \text{mas}, \text{Rg}, \varepsilon) := \left(\begin{array}{l} \text{mom2} \leftarrow \text{aggiorna}(\text{IN}, \text{Qg}, \varepsilon) \\ \text{mom1} \leftarrow \text{Hvol}(\text{mom2}, \text{mas}, \text{Rg}, \text{tm}(\text{mom2})) \\ \text{new} \leftarrow \text{mom2} \\ \text{new}_{n+1} \leftarrow \text{mom1} \\ \text{new}_{n+2} \leftarrow \text{Wvol}(\text{mom2}, \text{mas}) \cdot \frac{\text{sec}}{\text{kg}} \\ \text{new} \end{array} \right)$$

fin ≡ 7000

Integrazione del sistema

```

risposta (fin, zx) :=
  Rg ←  $\frac{dp}{2}$ 
  Rg0 ← Rg
  mas ← m0 v
  mas0 ← mas
  x ← 0
  Qg ← 0
  masvol ← 0
  ttot ← 0
  for j ∈ 0..n
    Tinzj ← 0
  for i ∈ 0..fin
    (
      M ← newtemp(Tinz, Qg, mas, Rg, ε)
      for kn ∈ 0..n
        Tinzkn ← Mkn
        Qg ← Mn+1
        masvol ← Mn+2 · k ·  $\frac{\tau(Rg)}{sec}$  + masvol
        Mn+4 ← masvol
        mas ← mas - Mn+2 · k ·  $\tau(Rg) \cdot \frac{kg}{sec}$ 
        x ←  $\frac{mas0 - mas}{mas0}$ 
        Rg ←  $\sqrt[3]{Rg0^3 - \frac{Rg0^3}{1.7} \cdot x}$ 
        Mn+5 ←  $\frac{Rg}{mm}$ 
        Mn+6 ← x
        ttot ←  $\frac{\tau(Rg) \cdot k}{sec}$  + ttot
        Mn+3 ← ttot
      break if x ≥ zx
    )
  M

```

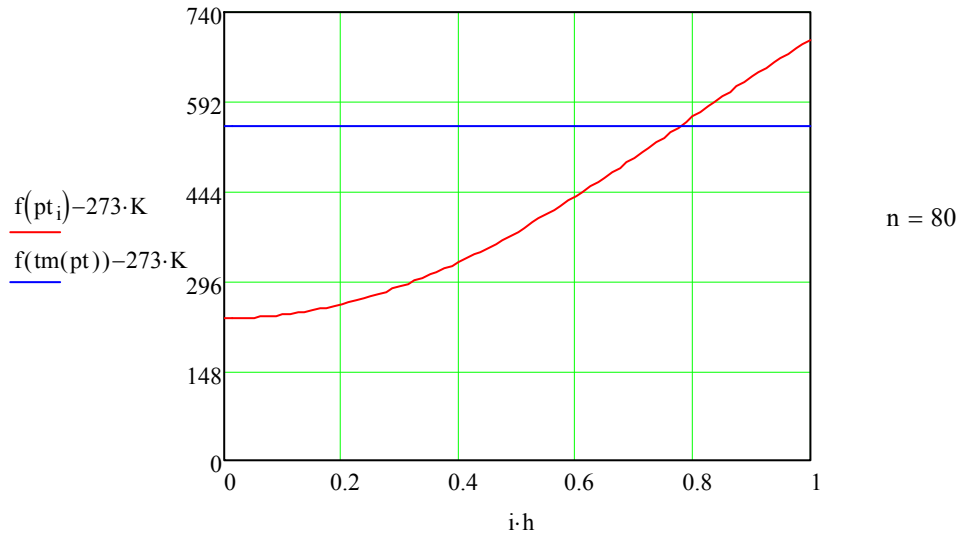
zx è la
conversione

correggi solo per
particelle piccole
a 1.8

$$\text{zappa} := \text{risposta}(\text{fin}, 0.98) \quad \text{pt}_i := \text{zappa}_i \quad \text{tempo_finale} := \text{zappa}_{n+3} \cdot \text{sec}$$

$$\text{Mvol} := \text{zappa}_{n+4} \cdot \text{kg} \quad \text{Wvol} := \text{zappa}_{n+2} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{sec}} \quad \text{diametro} := \text{zappa}_{n+5} \cdot 2 \cdot \text{mm}$$

$$\text{Tcen} := \text{zappa}_0 \quad \text{Tsup} := \text{zappa}_n \quad \text{Tf} - 273 \cdot \text{K} = 740\text{K} \quad \text{conversion} := \text{zappa}_{n+6}$$



$$\text{tempo_finale} = 21.1\text{s} \quad \text{conversion} = 0.448 \quad \text{Mvol} = 0.115\text{gm}$$

$$\text{Wvol} = 6.686 \times 10^{-3} \frac{\text{gm}}{\text{sec}} \quad \text{diametro} = 9.031\text{mm}$$

$$f(\text{Tcen}) - 273.15\text{K} = 234.631\text{K}$$

$$f(\text{Tsup}) - 273.15\text{K} = 694.761\text{K}$$

$$m0v = 0.257\text{gm} \quad xc(10\text{-mm}) = 1.625 \quad \frac{\text{Mvol}}{m0v} = 0.448 \quad \text{xxx} = 1 - \frac{\text{Mvol}}{m0v}$$

$$f(\text{tm}(\text{pt})) - 273 \cdot \text{K} = 550.615\text{K} \quad \text{tm}(\text{pt}) = 0.735 \quad \text{Kcinm}(\text{pt}) = 2.827 \frac{1}{\text{min}}$$

$$E1 = 2.05 \times 10^4 \frac{\text{joule}}{\text{mole}} \quad dp = 10\text{mm} \quad hc = 335 \frac{\text{watt}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad \frac{\text{Tf}}{\text{K}} - 273.15 = 739.85$$

Rapporto tecnico

Alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi con gassificatori di biomasse: analisi dei sistemi di clean up del gas e accoppiamento di un gassificatore di tecnologia nazionale con uno stack di celle

Allegato 2

Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l'accoppiamento con una cella a combustibile

Parte A: sviluppo del modello,

Parte B: simulazioni in Chemcad

Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo

Accordo di Programma MSE-ENEA

Piano Annuale di Realizzazione della seconda annualità

Tema di ricerca 5.2.5.11 “Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con l’utilizzo di biogas e biomasse”

Relazione Tecnica

“Studi modellistici e termodinamici per l’ accoppiamento dell’impianto Joule di idrogassificazione di biomasse con la MCFC da 125 KWe”

Hydrosin: modello del reattore di gassificazione a letto fluido internamente ricircolante, per ottimizzare l’accoppiamento con una cella a combustibile

Parte A: sviluppo del modello,
Parte B: simulazioni in Chemcad

Jand Nader, La Vista Alessandro, Foscolo Pier Ugo

L’Aquila, Settembre 2010

INDICE

Parte A

Modello concettuale di un processo di gassificazione biomassa con miscela ossigeno vapore d'acqua, in reattore a letto interconnesso circolante

Linee guida per l'implementazione del modello: analisi teoriche ed esperienze pratiche.....	5
Schema concettuale del reattore con la suddivisione in tre zone specifiche,	
Implementazione di tre sub-modelli corrispondenti in chemcad 6.	7
Zona di combustione	7
Zona di devolatilizzazione	8
Zona di freeboard	11

Parte B

Simulazione del modello di gassificazione in Chemcad; Effetto della variazione dei parametri, Studi di processo.

Definizione di una configurazione di base	17
Presentazione dei risultati al variare dei singoli parametri o variabili di processo	17
Studio della sensitività parametrica del modello.....	18
Parametro 1: Effetto del rapporto ponderale di Biomassa daf inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa daf totale alimentata	19
Parametro 2: Effetto del rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione.....	20
Utilizzo del modello, al fine di simulare gli effetti delle variabili operative su di un processo di gassificazione	22
Simulazione 1: Effetto del rapporto ponderale di Ossigeno/Biomassa daf.....	23
Simulazione 2: Effetto del rapporto ponderale di vapore d'acqua/Biomassa daf.....	24
Simulazione 3: Effetto della potenza termica persa dal gassificatore	25
Simulazione 4: Effetto del rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua e la Biomassa daf	26
Ottimizzazione: effetto della variazione combinata dei parametri.....	27
Conclusioni.....	28
Calcoli preliminari e lo schema di processo in Chemcad	29
Schema di processo in Chemcad	30
Bibliografia.....	31
Appendice.....	32
Listato del programma in mathcad	33

Modello concettuale di un processo di gassificazione biomassa con miscela ossigeno vapore d'acqua, in reattore a letto interconnesso circolante, *Stesura di un nuovo modello in ambiente chemcad.*

La realizzazione del nuovo modello in chemcad vuole superare i maggiori limiti intrinseci del modello semi-empirico sviluppato in passato:

- Rendere le rese in char, tar e metano dipendenti dalle condizioni operative oltre dalle portate degli agenti gassificanti,
- l'approccio all'equilibrio della composizione di syngas dipendenti dalla temperatura e dai tempi di residenza nel reattore,
- Collegamento diretto con la tipologia del reattore a letto interconnesso circolante,
- l'influenza sul processo di gassificazione della pezzatura della biomassa alimentata,
- considerazione del *char* come un generico composto di C, H e O, anziché carbonio puro,
- considerazione dei tar, per includere senza limiti le specie desiderate con rese indipendenti ed non più limitati ad una singola specie chiave: naftalene.

Richiami sulle disponibilità modellistiche attuali ed i loro limiti intrinseci

Per i processi di gassificazione, da decenni, nella letteratura scientifica vengono correntemente proposti differenti modelli che possono essere classificati in stechiometrici, termodinamici di equilibrio e quelli cinetici. In particolare, ampio ricorso ai modelli termodinamici negli studi di fattibilità indica maggiore interesse dei ricercatori. Ciò è dovuto oltre alla loro semplicità e minore quantità di input necessari anche al crescente sviluppo dei simulatori di processo. Purtroppo, nonostante la generalità e potenzialità dei modelli puramente termodinamici, come testimoniato dai lavori precedentemente svolti e pubblicati, il loro campo di applicazione diretta risulta limitato inferiormente a temperature generalmente superiori ai 1000°C.

I maggiori scostamenti riguardano la presenza dei componenti organici, dal metano agli idrocarburi superiori e di solido residuo carbonioso, comunemente chiamato "char". Componenti che a causa della loro relativamente elevata energia libera di formazione, non dovrebbero trovarsi nei prodotti di gassificazione ad alta temperatura, assumendo il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico (Jand et al. 2006).

Nella letteratura scientifica sono altresì presenti continui tentativi per estendere le capacità predittive dei modelli di equilibrio ai processi condotti a temperature inferiori e di maggiore interesse industriale: dai 700 a 850°C. I tentativi di maggiore successo finora riportati sono di seguito elencati.

Alcuni ricercatori scelgono di imporre l'equilibrio solo ad un numero limitato di reazioni chimiche, solitamente reazioni che coinvolgono i 5 componenti principali presenti nel gas prodotto (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , H_2O). Tra le reazioni possibili spesso si incontrano in ordine di frequenza per quanto riguarda la fase gassosa, la reazione water shift oppure aggiungendo alla precedente anche la reazione reforming del metano, mentre per le reazioni eterogenee è al quanto utilizzata il carbonio grafittico. Per le specie rimanenti le rese sono fissate in base alle considerazioni empiriche o alla disponibilità dei dati sperimentali.

Altri preferiscono di adottare il criterio tradizionale di approccio all'equilibrio, sia col metodo generale della minimizzazione di energia libera, che non richiede nessuna conoscenza delle reazioni chimiche coinvolte, sia con il metodo delle reazioni indipendenti all'equilibrio. L'approccio all'equilibrio o il suo equivalente metodo di considerare una frazione della conversione, si basano sul calcolo di equilibrio ad una temperatura virtuale diversa da quella misurata o imposta al gassificatore alla quale vengono calcolati i bilanci di energia. Il metodo benché elegante, presenta buona risoluzione solo per i processi che si trovano in condizioni prossimi all'equilibrio.

Tra alcuni infelici tentativi recenti ce anche quello di voler utilizzare il gradiente di energia libera per dirigersi, da un punto arbitrariamente scelto, in direzione dell'equilibrio verso un altro punto scelto ancora in maniera arbitraria. Questo metodo utilizza una reazione chimica globale e varia i coefficienti stechiometrici dei componenti in eccesso rispetto al numero dei bilanci elementari, per trovare una reazione stechiometrica, non potendo raggiungere l'equilibrio caratterizzato dai gradienti nulli, non impone nessun equilibrio al sistema e conserva la forte dipendenza dalla quantità iniziale delle specie e pertanto presenta oneri di calcolo e ben pochi vantaggi rispetto al modello puramente stechiometrico con la determinazione dei coefficienti in base ai dati sperimentali.

Una classe alla quale si riducono i modelli precedenti sono quelli di equilibrio semi-empirici che allo stato attuale sono i più affidabili poiché possiedono parametri impostabili, in base ai dati sperimentali sempre più disponibili. A questa categoria appartiene il modello precedentemente svolto in Chemcad. Ovviamente, sono possibili anche diverse combinazioni.

Come si è puntualizzato, i composti organici superiori non possono formarsi, all'equilibrio, al contrario della loro immancabile presenza sperimentale. È chiaro altrettanto che la formazione di questi composti, anche se in modeste quantità, avviene a spese di una produzione minore di specie gassose più leggere. Le strategie dei modelli semi-empirici di fatto si basano sulla assegnata produzione di tali specie dalla decomposizione della biomassa, in funzione dei parametri operativi e tipologie di alimentazione (Jand et al. 2006). Successivamente tali specie o dovranno by-passare i calcoli di equilibrio oppure convertirsi in specie clonate ma inerti per il calcolo dell'equilibrio chimico. Purtroppo, la loro stabilita natura e quantità nei primi stadi di calcolo rende particolarmente rigido il modello complessivo. Voler modificare successivamente la loro natura chimica o le loro rese, incide pesantemente sui calcoli successivi, in misura tale da rendere spesso più conveniente rielaborare un altro modello generale.

La causa della scarsa affidabilità dei modelli di equilibrio e di quelli da loro derivati è da cercare nei vari limiti cinetici imposti dal mondo reale al sistema termodinamico. I limiti cinetici di trasferimento di calore influenzano l'uniformità della temperatura, quelli sul trasporto di materia e cinetica chimica incidono sull'uniformità della pressione e delle concentrazioni dei vari componenti. Il grado delle non omogeneità all'interno delle apparecchiature dipende quindi, dal peso dei fenomeni cinetici controllanti che a loro volta sono funzioni delle condizioni operative e delle caratteristiche costruttive dell'apparecchiatura stessa. Ciò costituisce un fattore limitante dei modelli di equilibrio, basati sulla definizione univoca delle variabili macroscopiche uniformi nello spazio e nel tempo, ma anche il loro punto di forza in termini della universalità e non dipendenza dalle apparecchiature. I tempi caratteristici dei vari fenomeni non svolgono nessun ruolo nella termodinamica classica, ma allo stesso momento sono determinanti in tutti i fenomeni reali di trasporto e cinetici che avvengono all'interno delle apparecchiature.

Pertanto, la stesura di un modello concettuale che soddisfi le suddette richieste con risultati confrontabili coi dati sperimentali, pur volendo non trascurare uno strumento semplice ma potente come il calcolo dell'equilibrio termodinamico, non può prescindere dall'includere, con termini e tecniche opportune, le maggiori non uniformità presenti all'interno del reattore.

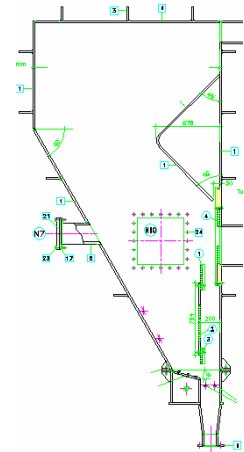
È possibile definire localmente all'interno del reattore delle zone omogenee a ciascuna delle quali applicare un modello idealizzato specifico e successivamente comporre i diversi sub-modelli in termini di scambi di materia e di energia fisicamente accettabili, in modo da rispettare i bilanci globali di materia e di energia al reattore.

Si arriva pertanto ad una **trattazione fenomenologica** dei vari processi. È da sottolineare che i fenomeni cinetici controllanti e le non uniformità all'interno del reattore debbano essere descritti in base ai processi chimico fisici che avvengono all'interno del reattore e sono pertanto da considerarsi intimamente legati alla sua tipologia ed alle sue condizioni operative.

Nel presente studio ci si riferisce alla tipologia dei gassificatori a due letti fluidizzati interconnessi con la circolazione del solido, riportato in figura, in possesso all'Enea.

La conoscenza del progetto costruttivo del gassificatore e la disponibilità dei risultati di alcune prove sperimentali eseguite in passato, suggeriscono la suddivisione virtuale del suo volume interno in almeno tre zone intimamente connesse, che possono ragionevolmente considerarsi uniformi, ma distinte per il trasporto di calore, mescolamento e reazioni in cui hanno luogo.

- Una prima zona, contenente parte del letto fluidizzato di sabbia, addebito all'alimentazione della biomassa vergine dove, a causa della presenza di materiale vergine e del deficit dei reagenti ossidanti, avvengono prevalentemente la devolatilizzazione rapida della biomassa e la gassificazione di una parte del char prodotto;
- Una seconda zona, adiacente alla prima e con essa comunicante sia attraverso la circolazione del letto fluidizzato che la conduzione termica, destinata alla combustione del residuo char trasportato con la circolazione interna dalla zona precedente.
- Infine, una terza zona chiamata tecnicamente freeboard, di volume non trascurabile, che raccoglie e mescola tutti i gas prodotti con eventuali trascinalenti delle polveri e li convoglia verso l'uscita dal reattore.



Ciascuna delle tre zone dovrà essere descritta, non solo da un proprio modello specifico e rappresentativo delle trasformazioni che avvengono al suo interno, ma allo stesso tempo i sub-modelli ottenuti devono essere: *implementabili nel simulatore Chemcad e produrre risultati affidabili coi modelli globali di "latent heat" e "ideal vapor pressure: Raoult, Henry" per il calcolo di entalpie e di equilibri di fase selezionati.*

La suddivisione del reattore in tre zone presenta notevoli vantaggi. In primis, permette di costruire una struttura modulare, adottare e verificare scelte modellistiche *libere* per ciascuna zona, decidere il suo grado di approssimazione e lasciare la possibilità di apportare eventuali miglioramenti successive. La struttura modulare, ovviamente fornisce anche maggiore elasticità nella combinazione dei vari sub-modelli per simulare al meglio l'insieme complessivo delle reazioni chimiche e degli scambi termici che avvengono all'interno del gassificatore.

Linee guida per l'implementazione del modello: analisi teoriche ed esperienze pratiche.

Il primo processo chimico che subisce la biomassa alimentata nel letto fluidizzato, una volta raggiunti circa i trecento gradi è la rapida devolatilizzazione. Le prove sperimentali della devolatilizzazione, con iniezione di lotti di particelle sferiche indicano tempi di devolatiliz-

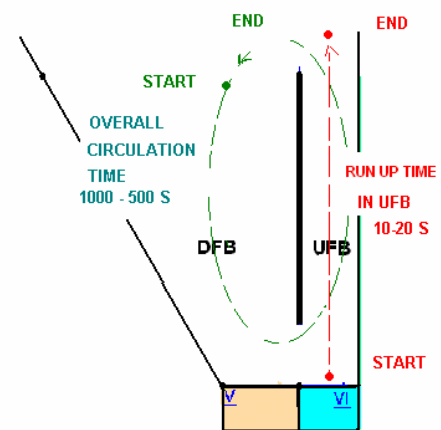
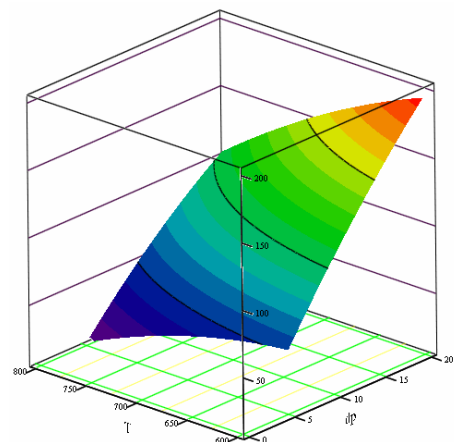
zazione crescenti al crescere della pezzatura di biomassa e/o diminuzione della temperatura del gassificatore, la natura chimica dell'agente fluidizzante sembra svolgere un ruolo secondario in questa fase. Durante la devolatilizzazione dei materiali legnosi si ha lo sviluppo della maggior parte dei volatili che possono raggiungere circa lo 80% del peso iniziale, utilizzandone in pezzature ridotte. L'ambiente esterno, cioè il letto fluidizzato di inerte, contribuisce in maniera significativa soprattutto con la propria inerzia termica e la capacità di garantire elevati scambi termici a temperatura elevata. Per avere una stima dei tempi di devolatilizzazione, in condizioni operative e pezzature diverse è possibile ricorrere alla sperimentazione diretta o utilizzare modelli matematici ordinariamente disponibili per una singola particella (Jand Foscolo 2005).

La regressione del secondo ordine dei risultati delle nostre prove di devolatilizzazione delle sferette di faggio di diametro fino a 20mm, nei letti fluidizzati da azoto, vapore d'acqua e loro miscela ci permettono di disporre della seguente correlazione che fornisce dipendenza dei tempi di devolatilizzazione, calcolata in secondi, dalla temperatura del reattore e dal diametro delle particelle.

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 2 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{coeffs} = \begin{pmatrix} -0.01522 \\ -0.00075 \\ 0.89585 \\ -274.78961 \\ 21.47096 \\ -0.11333 \end{pmatrix} \quad \tau(dp, T) := \sum_{i=0}^{\text{last}(\text{coeffs})} \left[\text{coeffs}_i \cdot \left(\frac{dp}{\text{mm}} \right)^{I_{i,0}} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{I_{i,1}} \right]$$

la correlazione riportata in figura per temperature del letto dai 600 ai 800°C indica tempi dai 30 ai 200 secondi per le sferette di faggio da 5 ai 20mm di diametro. In allegato alla presente relazione verrà fornito il modello matematico della devolatilizzazione, pubblicato nel 2005, ed il listato del codice numerico implementato in mathcad. Tale modello oltre alle informazioni fornite dalla regressione per particelle di faggio, consente di prevedere la quantità di sostanze volatili e di char residuo in funzione del tempo trascorso. In questo modo, dove il tempo di residenza delle particelle nella sezione di devolatilizzazione non fosse sufficiente, si può intervenire sulla conversione della devolatilizzazione di biomass, aggiungendo anche la sua combustione alla sezione di combustione in modo da mantenere ancora nel modello l'influenza relativa alla pezzatura della biomassa sulle rese di char, volatili e calori svolti nella sezione di combustione anche per condizioni estreme e non consigliate di esercizio.

Altrettanto è molto importante sottolineare l'influenza del restringimento delle particelle in seguito alla loro devolatilizzazione, valore misurato sperimentalmente, di cui si tiene conto nel modello. I nostri dati evidenziano che una riduzione finale del 50% del volume di ogni particella al termine della devolatilizzazione, è una stima affidabile in caso delle sferette di faggio.



Nonostante generalmente i tempi di devolatilizzazione non vincolano i risultati nella zona di devolatilizzazione, cioè la circolazione del letto in condizioni operative consigliate garantisca tempi di residenza delle particelle sufficienti, come evidenziato dagli studi sul modello a freddo del reattore e riportato in figura (Foscolo et al., 2007), si produce un residuo solido reagente: "char", con diametri iniziali di circa 80% del diametro della biomassa vergine.

Le reazioni successive di "Char" con agenti gassificanti sono notoriamente più lente di almeno un ordine di grandezza e risentono maggiormente dei limiti del trasporto molecolare all'interno delle particelle, essendo assente il trasporto convettivo dovuto al rilascio dei volatili, con una costante cinetica apparente presumibilmente fortemente dipendente dal diametro istantaneo delle particelle (Jand 1998). La velocità più grande di devolatilizzazione rispetto alla contemporanea velocità di gassificazione del char porta ad un'altra constatazione confermata dall'evidenza sperimentale; *prove di gassificazione della biomassa, a temperatura controllata, indicano una immancabile quantità di char sempre presente nel letto fluidizzato.*

Il punto è che la dipendenza quasi lineare del tempo caratteristico della devolatilizzazione dal diametro della biomassa e la dipendenza, maggiore, del tempo caratteristico della reazione di gassificazione del char dal suo diametro, considerate assieme, permettono di concludere che al crescere della pezzatura della biomassa ce da aspettarsi un maggiore holdup del char nella prima zona, quella di devolatilizzazione. Con la logica conseguenza più importante che, a parità di temperatura e di circolazione del solido inerte, ci sarà maggiore apporto netto del char verso la zona della combustione, dove il suo consumo con reazioni a temperature più alte, avviene più velocemente anche se sempre dipendente dal diametro istantaneo delle particelle.

Schema concettuale del reattore con la suddivisione in tre zone specifiche, Implementazione di tre sub-modelli corrispondenti in chemcad 6.

Una parte degli input di un qualsiasi modello del gassificatore è riservata alle interazioni del processo reale con l'ambiente circostante. Queste interazioni sono espresse in termini di masse e di energia scambiate. Pertanto, sono intrinseci del modello la definizione iniziale delle specie chimiche scambiate (biomassa, char e tar) e le perdite di calore verso esterno. Ciò non significa necessariamente che tali specie non possano essere successivamente modificate, ma la potenzialità del modello si rispecchia nel poter contenere ed estendere con un minore sforzo la trattazione delle nuove specie e meno ben definite; come i tar. Infatti, la determinazione delle specie presenti non può avvenire che per via delle misure sperimentali. Analogamente il modello dovrebbe possedere un numero sufficiente di parametri che permettano di caratterizzare diverse condizioni operative del gassificatore. Si possono classificare tali parametri in base alla fenomenologia dei processi come, parametri chimici, parametri termici, parametri cinetici e parametri fluidodinamici.

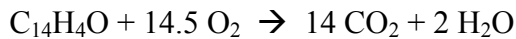
Di seguito verrà quindi esaminata la modellizzazione di ciascuna zona con la definizione dei propri parametri. La trattazione inizia con la seconda zona, quella di combustione, che si presta ad una trattazione più semplice.

Zona di combustione

⊗ Nella seconda zona, si possono assumere come fenomeni principali: la combustione del char, il riscaldamento del letto inerte circolante e lo scarico di una parte del char dal reattore considerando la costruzione meccanica del gassificatore. Per descrivere il processo di combustione del char nella seconda zona, essendo generalmente assente l'ossigeno nel gas prodotto e comunque reagente limitante, si utilizza il modello del reattore stechiometrico di chemcad, con la conversione unitaria impostata all'ossigeno alimentato in questa zona ed un carico termico sottratto pari all'elevata potenza richiesta dalle reazioni di decomposizione

biomassa in condizioni standard. La scelta è giustificata considerando affinché il gassificatore operi a regime è necessario mantenere temperature elevate in questa zona e le reazioni di combustione char ad alte temperature portano sempre al consumo totale di ossigeno in presenza del sufficiente materiale combustibile. Il modello del reattore stechiometrico per la reazione del char con ossigeno permette di utilizzare a pieno l'indipendenza della conversione dalla temperatura, verificata a così alte temperature, permettendo di sotterrare un carico termico desiderato e producendo stessi risultati ottenibili dai modelli più onerosi cinetici o di equilibrio.

Reazione:



Condizione isobare; carico termico assegnato; conversione ossigeno = 100%

Da notare in caso che venga alimentata alla zona di combustione, ai fini di maggiore sicurezza e controllo, anche una miscela di vapore d'acqua ed ossigeno, la funzionalità della reazione stechiometrica resta invariata poiché eventuali gas prodotti dalla gassificazione reagirebbero con l'ossigeno ancora prima del solido.

Zona di devolatilizzazione

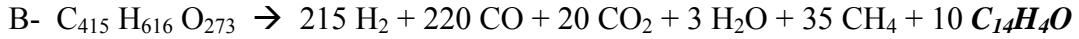
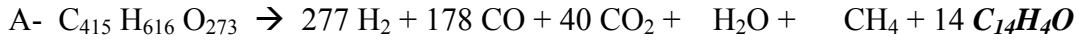
⊗ Nella prima zona, si possono assumere come fenomeni principali: l'alimentazione di biomassa, la sua devolatilizzazione, la gassificazione di una parte del char prodotto e lo scambio termico attraverso la conduzione e la circolazione del letto inerte.

Tra le due reazioni: la devolatilizzazione della biomassa e la gassificazione del char, la reazione principale in termini della quantità e qualità dei prodotti è senz'altro la rapida devolatilizzazione della biomassa. È una trasformazione chimica complessa, spinta dal forte calore fornito ad alta temperatura con grande evoluzione dei volumi gassosi. La sua descrizione cinetica dettagliata richiederebbe assemblaggio dei modelli di devolatilizzazione di una singola particella, che tengano conto della velocità di propagazione di calore e simultanea reazione al suo interno con metodi statistici e fluido dinamici. D'altra parte l'assunzione di equilibrio chimico per questa reazione è rischiosa in quanto si è oltre alla fase gassosa in presenza di un solido: biomassa, con proprietà termodinamiche difficili da stimare. Nell'ipotesi di rispettare le regole suggerite per la conduzione del gassificatore in termini delle portate e la pezzatura massima di biomassa, i tempi di residenza delle particelle alle comuni temperature operative in questa zona sono sufficienti a considerare la devolatilizzazione completa. Pertanto la scelta adeguata di base è ancora il modello del reattore stechiometrico operante a condizioni standard (25°C, 1atm), in cui avviene la decomposizione completa della biomassa come unico reagente.

La scelta di far operare il reattore in condizioni standard è nel voler tenere in conto, più accuratamente possibile, l'elevata quantità di calore richiesto da tale reazione. La misura più accurata è ottenibile dalla reazione condotta in condizioni standard che utilizza solo il valore misurato del poter calorifico standard della biomassa. I coefficienti stechiometrici di questa reazione possono essere stimati in base ai dati sperimentali di rese in char e volatili. Come evidenziato dalle prove sperimentali la resa dei prodotti, dipende oltre alla natura chimica della biomassa anche dai fenomeni cinetici che avvengono all'interno di ogni singola particella, e pertanto globalmente dalla pezzatura di biomassa. Ce da aspettarsi che a parità della quantità di biomassa reagita, una sua pezzatura più fina porti ad una maggiore quantità di gas e conseguentemente una minore quantità di char. Essendo il macinato di biomassa presenta una distribuzione di granulometria, la produzione dei gas e del char per un generico lotto dovrebbe essere considerata più precisamente come il valore medio pesata di un insieme di reazioni parallele e competitive. Volendo quindi restare fedeli al calcolo preciso dei calori

di reazione e di non trascurare l'effetto della pezzatura sulla resa dei prodotti di devolatilizzazione, si rappresenta la reazione complessiva di devolatilizzazione per una generica pezzatura, come somma pesata di due reazioni di devolatilizzazione. Una con la resa maggiore in char (26.4% in peso), caratterizzante le pezzature grandi e l'altra con una resa minore (18.8% in peso), caratterizzanti pezzature più piccole. Il range di pezzatura comunemente utilizzata permette di considerare in prima approssimazione, una dipendenza lineare dalla pezzature, dosando con un parametro operativo la quantità di biomassa da inviare ai due corrispondenti reattori stechiometrici, condotte entrambe in condizioni standard.

Sezione di devolatilizzazione con la produzione di solido **Char**:



Condizioni standard; conversione unitaria di Biomassa.

La non meno importante reazione da non trascurare nella descrizione di questa zona, essendo a cui legato l'accumulo del char è la gassificazione di una parte di char prodotto dalla devolatilizzazione. Il poter calorifico di un generico char, ricco in carbonio e contenente idrogeno ed ossigeno, in assenza dei dati sperimentali diretti, è stimabile dalle correlazioni proposte per il carbone in base alla sua composizione elementare.

Essendo la camera di devolatilizzazione capace di scambiare materiale solido attraverso la circolazione del letto con la camera di combustione, si è introdotto come **secondo parametro del modello**, legato sia alla concentrazione del char nella zona di devolatilizzazione che all'intensità di circolazione, la frazione di char che viene trasportata alla zona di combustione. Pertanto, la restante parte di char dovrà subire la completa gassificazione con reagenti alimentati, per trasformarsi in gas e carbonio sotto forma di nerofumo, prima di poter lasciare la zona di devolatilizzazione. In presenza delle incertezze sulle proprietà termochimiche del solido char si utilizza una reazione di gassificazione che porti alla formazione di componenti gassosi e alla produzione di nerofumo in un reattore adiabatico e stechiometrico, la resa in nerofumo è assunta pari ad un valore ragionevole di circa 10% del char gassificato.

Per comprendere meglio come i due parametri del modello, implementato in chemcad, descrivano l'accumulo del char nella zona di devolatilizzazione, si può ricorrere alle espressioni matematiche di un modello dinamico isoterma equivalente. Dove, l'effetto del primo parametro "pezzatura" è rappresentato dalla funzione $a(R)$, che a parità della biomassa devolatilizzata produce una maggiore quantità di char ad aumentare della pezzature di biomassa, il consumo di char, considerando in eccesso vapore d'acqua, è rappresentato dal prodotto di una costante cinetica per la superficie totale di char nel letto, mentre il trasporto di char alla zona di combustione è legato alla sua concentrazione ed all'intensità di circolazione e quindi alla differenza di portate dei gas nelle due camere attraverso il parametro beta.

$$\frac{dm_c}{dt} = a(R) \cdot \dot{m}_{dev} - k \cdot S_c - \beta \cdot m_c \quad S_c = V_c \frac{n_p \cdot s_p}{n_p \cdot v_p} = \frac{3m_c}{\rho_c \cdot R} \quad a(R) = 1 - e^{-\alpha \cdot R}$$

$$\frac{dm_c}{dt} = 1 - e^{-\alpha \cdot R} \cdot \dot{m}_{dev} - \left(\frac{3k}{\rho \cdot R} + \beta \right) \cdot m_c = 0 \Rightarrow \frac{m_c}{\dot{m}_{dev}} = \frac{1 - e^{-\alpha \cdot R}}{\frac{3k}{\rho \cdot R} + \beta}$$

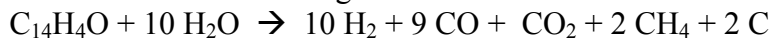
Raggiunto lo stato stazionario, essendo alfa e beta variabili definite positive si vede chiaramente che al crescere del raggio R , al numeratore la frazione di char prodotto tende al raggiungere valore unitario per particelle infinitamente grandi mentre, al denominatore la cinetica del suo consumo tende a zero e complessivamente aumenti la quantità di char nella zona di devolatilizzazione, e viceversa.

Inoltre, come conseguenza sul piano termico si osserva un leggero abbassamento delle temperature, avendo scelto le due reazioni di devolatilizzazione di base con calori standard di reazione simili, il maggiore accumulo di char fa sì che ne venga inviata una quantità maggiore sia al combustore che non può essere bruciato per mancanza di ossigeno e quindi aumenta la quantità di char scaricato dal combustore, esportando insieme il suo calore sensibile sia alla reazione di gassificazione endotermica di char nella zona di devolatilizzazione. A sua volta la diminuzione di temperature fanno sì che si produca maggiore tar.

È interessante notare invece l'effetto inverso del secondo parametro del modello: intensità di circolazione beta, qui un aumento di trasporto di char verso la zona di combustione porta ad un aumento di temperature, riducendo l'entità delle reazioni di gassificazione char nella zona di devolatilizzazione, scaricandone una quantità maggiore non reagita dal reattore. Entrambi riportati nell'analisi di sensitività parametrica del modello.

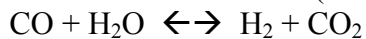
Resta da tenere in conto l'effetto della temperatura conseguente allo scambio termico con la zona di combustione sulla composizione del prodotto principale gassoso. Pertanto, i prodotti della gassificazione dopo essere mescolati con quelli della devolatilizzazione, sono fatti reagire in un reattore di equilibrio adiabatico dedicato alla reazione water shift.

Parte char da inviare alla gassificazione



Condizione isobara e adiabatica; conversione Char = 100%

Reazione di water shift (via equilibrio):



A questo punto la temperatura nella zona di devolatilizzazione è calcolata dall'apporto dell'energia sotto forma di calore di reazione standard per la completa devolatilizzazione della biomassa in condizioni standard al netto del calore di formazione standard di una parte del char uscente verso la zona di combustione, più calori sensibili provenienti da agenti gassificanti e biomassa, alimentati in questa zona, e dal consumo di energia sotto forma di calore di reazione per la completa gassificazione della restante parte di char e calore di reazione per portare all'equilibrio la reazione water shift, che determinano la composizione totale di gas nella zona di devolatilizzazione.

Manca però lo scambio di calore tra le due zone, dovuto alla conduzione attraverso il setto divisore ed alla circolazione di una parte del letto fluidizzato. Trattandosi di calore scambiato per mescolamento del letto inerte e conduzione è da considerarsi ovviamente funzione della differenza di temperatura tra le due zone stesse. Mettendo in contatto le due correnti in uno scambiatore virtuale equicorrente, è possibile disporre di un altro parametro legato al fenomeno di scambio di calore ed ai suoi tempi caratteristici; per esempio si può decidere il salto motore minimo raggiungibile, che rispecchia quindi la differenza di temperatura minima tra i due letti e la capacità massima di trasporto di calore da parte del letto fluidizzato a circolazione costante.

Fissando quindi, come terzo parametro il Pinch minimo, ovvero l'approccio minimo di profili di temperatura nello scambiatore è possibile valutare le temperature nelle due zone di combustione e di devolatilizzazione. Da ultimo, va notato che variata la temperatura nella zona di devolatilizzazione, a causa di scambio di calore con la zona di combustione, la composizione del gas non verifica più la condizione di equilibrio water shift quindi, è necessario apportare una correzione alle concentrazioni e alle temperature calcolate che sono da considerarsi di prima approssimazione.

È necessario imporre un calcolo iterativo per trovare la composizione e le temperature corrette nelle due zone, intimamente collegate. Come parametro di iterazione, si sceglie la temperatura di approccio all'equilibrio che permette di anticipare l'aumento di temperatura a causa dello

scambio termico e di calcolare la reazione all'equilibrio ad una temperatura a priori opportunamente scelta. Si farà variare la temperatura di approccio all'equilibrio nel reattore adiabatico di water shift, compito svolto in modalità feedback da un apposito controllore, fintanto che il gas a valle dello scambiatore, dopo aver ricevuto calore dalla zona di combustione, non verifichi la composizione di equilibrio per la reazione di water shift.

Si vede bene, come questa reazione, attraverso la dipendenza della sua costante di equilibrio dalla temperatura e la sua tonalità termica, legghi la composizione del gas nella zona di devolatilizzazione con l'apporto di energia da parte della zona di combustione attraverso uno scambiatore di calore che simula la circolazione di una parte del letto fluidizzato e la conduzione di calore tra di essi. Come si è visto anche la pezzatura della biomassa, incidendo sulla quantità di char presente nel gassificatore a sua volta incide sulle temperature e permette di realizzare il legame tra la pezzatura della biomassa, temperature nei due letti, la composizione del gas e la quantità di char non combusto scaricato dalla zona di combustione.

In breve, in presenza di grande quantità dei volatili prodotti dalla devolatilizzazione e del vapore alimentato, è prudente non trascurare la possibilità di avere reazioni con tonalità termiche apprezzabili, spinte dalla loro lontananza da equilibrio. È stato quindi imposto alla gas uscente dalla zona di devolatilizzazione di soddisfare sempre l'equilibrio della reazione water shift in un reattore di equilibrio condotto in modalità adiabatica. Quantità di calore sensibile scambiato sia dalla circolazione del letto inerte che per la conduzione, portano ad una temperatura a priori incognita della zona di devolatilizzazione ma che è stata individuata attraverso lo strumento di approccio all'equilibrio.

Essendo estremamente difficile misurare la composizione del gas uscente dalla zona di devolatilizzazione, ma è disponibile e possibile la misura della temperatura locale, nel modello delle reazioni per la zona di devolatilizzazione oltre ai reattori per la decomposizione di biomassa è stato inserito un separatore interno di char che ne invia una parte, in base all'intensità di circolazione, alla gassificazione in un secondo reattore adiabatico e stechiometrico per la sua conversione totale in gas e nerofumo. L'aggiunta di un modello che simuli adeguatamente il trasferimento di calore che avviene dalla zona di combustione alla zona di devolatilizzazione mediante la circolazione del letto fluidizzato del solido inerte, completa la descrizione delle due zone con la connessione termica con quella di materia.

Il trasferimento del calore che avviene tra le due zone è dovuto oltre che alla conduzione, al mescolamento di due letti fluidizzati a diverse temperature. Pertanto, per simulare il meccanismo del trasferimento di calore, si ricorre al modello dello scambiatore tubolare in equicorrente. Per calcolare le temperature rappresentative nelle due zone, i prodotti della zona di combustione verranno messi in contatto termico indiretto coi prodotti della zona di devolatilizzazione in uno scambiatore equicorrente prima di essere inviati alla terza zona "freeboard". **Il terzo parametro** del modello che rappresenta l'efficienza del processo di scambio termico tra le due zone è il salto minimo di temperatura raggiungibile nello scambiatore. Valore impostato a 70°C che rappresenta la differenza massima di temperatura tra i due letti tollerata grazie alla buona circolazione del materiale solido. Stima dei valori più accurati possono ottenersi utilizzando modelli fluidodinamici a parametri distribuiti o ricorrendo alle campagne sperimentali.

Zona di freeboard

☉ Nella terza zona, si possono assumere come fenomeni principali: perdite di calore verso esterno, mescolamento delle due correnti entranti dalle zone di combustione e di devolatilizzazione, ciascuna con la propria portata, composizione e temperatura e l'uscita di tutto il materiale in forma di gas, tar e di nerofumo.

La terza zona, posizionato in testa al reattore, riceve correnti da entrambe le zone sottostanti, avendo un grande volume vuoto, occupato dalla fase gassosa ad alta temperatura. Il freeboard durante le prove ha sempre registrato **temperature più elevate** rispetto alle due zone sottostanti. In questa zona, ricca di vari componenti e tempi di residenza non trascurabili, possono avvenire diversi fenomeni: scambio termico, dispersione, mescolamento, segregazione e reazioni secondarie. Tutta l'alimentazione meno parte di char residuo e ceneri scaricati dalla zona di combustione, raggiunge questa zona ed i prodotti e reagenti provenienti dalle due zone sottostanti possono dar luogo ai fenomeni aventi tempi caratteristici minori rispetto ai tempi di residenza in questa zona. Possono avvenire reazioni secondarie tra cui cracking, reforming, consumo o formazione dei nuovi composti.

La possibilità di avere serie di reazioni multiple ciascuna con la propria cinetica, suggerisce un scenario alquanto complesso da poter simulare con pochi parametri. L'utilizzo dei modelli generalizzati di equilibrio come la minimizzazione di Gibbs presumono il raggiungimento dell'equilibrio indifferentemente dalle reazioni indipendenti considerate, rendendo fortemente limitato il loro utilizzo e poco attendibili le loro conclusioni; d'altra parte la presenza sperimentalmente di metano e delle famiglie di sostanze *pesanti* con elevata energia libera di formazione, e pertanto sfavorite sul piano termodinamico ad alta temperatura, fa pensare alla forte incidenza dei fenomeni cinetici "**selettivi**" che trovano conferma nelle composizioni diversificate del gas misurate in campo, e solitamente abbastanza lontani dalle composizioni di equilibrio termodinamico, in particolare in assenza dei materiali catalitici.

Per costruire un modello del freeboard che operi in maniera selettiva, ma funzionale e semplice, resta pertanto indispensabile introdurre un **reattore cinetico** a tino continuo che possa contenere progressivamente tutte le reazioni parallele di formazione di nuove specie, ogni qualvolta ci sia una loro presenza sperimentale. Si possono quindi assumere inizialmente e verificare successivamente i parametri cinetici dai dati sperimentali e misure accurate di composizioni in campo.

Il reattore cinetico attualmente presente all'interno dello schema di simulazione ha il compito di formare oltre al metano, naftalene, toluene e fenolo, ma con possibilità di inserire un qualsiasi numero e tipo di altre specie, una volta nota la composizione del tar. Il modello del reattore cinetico è CSTR del chemcad in modalità di calcolo conversione, per cui a partire dal volume del reattore, considerato come una frazione del volume totale del freeboard, e con una potenza termica assegnata, pari ad una frazione delle perdite di calore totali dell'intero freeboard, sono calcolate le conversioni delle specie reagenti. La legge cinetica delle reazioni di formazione, per maggiore semplicità è di tipo Arrhenius con l'ordine zero. La stechiometria ed il valore delle costanti cinetiche attualmente inseriti sono i seguenti:

Formazione di tar all'interno del freeboard	A . secondi . 10 ⁻⁹	E/R
10 C + 4 H ₂ → C ₁₀ H ₈	3.1	-8527.3
7 C + 4 H ₂ → C ₇ H ₈	3.2	-8443.1
7 C + 3 H ₂ O → C ₆ H ₆ O + CO ₂	3.1	-8635.5
CO ₂ + 4 H ₂ → CH ₄ + 2 H ₂ O	0.033	-10163

Condizione isobara isoterma, volume e carico termico assegnati.

Tra i quattro componenti gassosi sempre presenti nel sistema: H₂, CO, CO₂, H₂O è possibile avere una sola reazione indipendente, per esempio la reazione water-shift per coprire il range delle composizioni possibili. D'altra parte, la produzione selettiva di metano e dei tar permette di completare lo spazio delle composizioni aggiungendo per ogni specie nuova una reazione indipendente. Pertanto, assumendo delle formazioni cinetiche per il metano e per i

vari composti organici superiori, la superficie delle possibili composizioni resta determinata fissando l'approccio all'equilibrio della reazione water shift prima dell'uscita dal freeboard.

Quindi, la modellizzazione del freeboard si completa inserendo a valle del reattore cinetico, per la formazione delle specie pesanti riscontrate, il reattore di equilibrio shift-vapore d'acqua di chemcad. Tale reattore permette di portare all'equilibrio, con un approccio fissato, la miscela di syngas senza metano o facilmente includere anche l'equilibrio del metano nel caso di voler verificare l'efficienza della presenza dei materiali catalitici per la sua conversione.

In principio è possibile utilizzare tutte le specie gassose presenti nel freeboard per la formazione dei tar, ma risulta conveniente utilizzare il nerofumo e vapore d'acqua e specie gassose presenti in maggiore quantità, in modo da formare un legame tra le specie pesanti.

Grazie alla definizione di tre zone distinte nel gassificatore, ciascuna con la propria temperatura, le perdite di calore verso esterno possono essere incluse in maniera distribuita e più efficiente utilizzando per ciascuna zona, coefficienti globali di scambio e corrispondenti salti di temperatura locali con l'ambiente, lavoro che può essere considerato tra i perfezionamenti futuri del modello. Per ora le potenze termiche perse sono confinate alla zona di freeboard, considerata a temperatura più alta ed avente una superficie di scambio maggiore; in modo da non rendere più complesse le due zone sottostanti e tenere semplici le convergenze richieste dai calcoli iterativi. L'insieme del reattore cinetico e quello di equilibrio dovranno pertanto condividere le perdite di calore verso esterno. Nel modello è possibile attraverso un parametro decidere la suddivisione del calore totale perso (per ora pari ad una frazione del poter calorifico della biomassa).

Di fatto, una suddivisione arbitraria del calore perso tra i due reattori produrrà una non uniformità della temperatura nel freeboard, conseguentemente al non raggiungimento del perfetto mescolamento nella fase gassosa. Avendo utilizzato nel modello del freeboard, un reattore a mescolamento perfetto ed un reattore di equilibrio di fatto internamente omogeneo ed uniforme, è possibile ottenere una maggiore semplificazione imponendo l'uniformità della temperatura al freeboard. Tale uniformità è ottenibile attraverso un preciso valore del parametro che rappresenta la suddivisione del carico termico tra i due reattori.

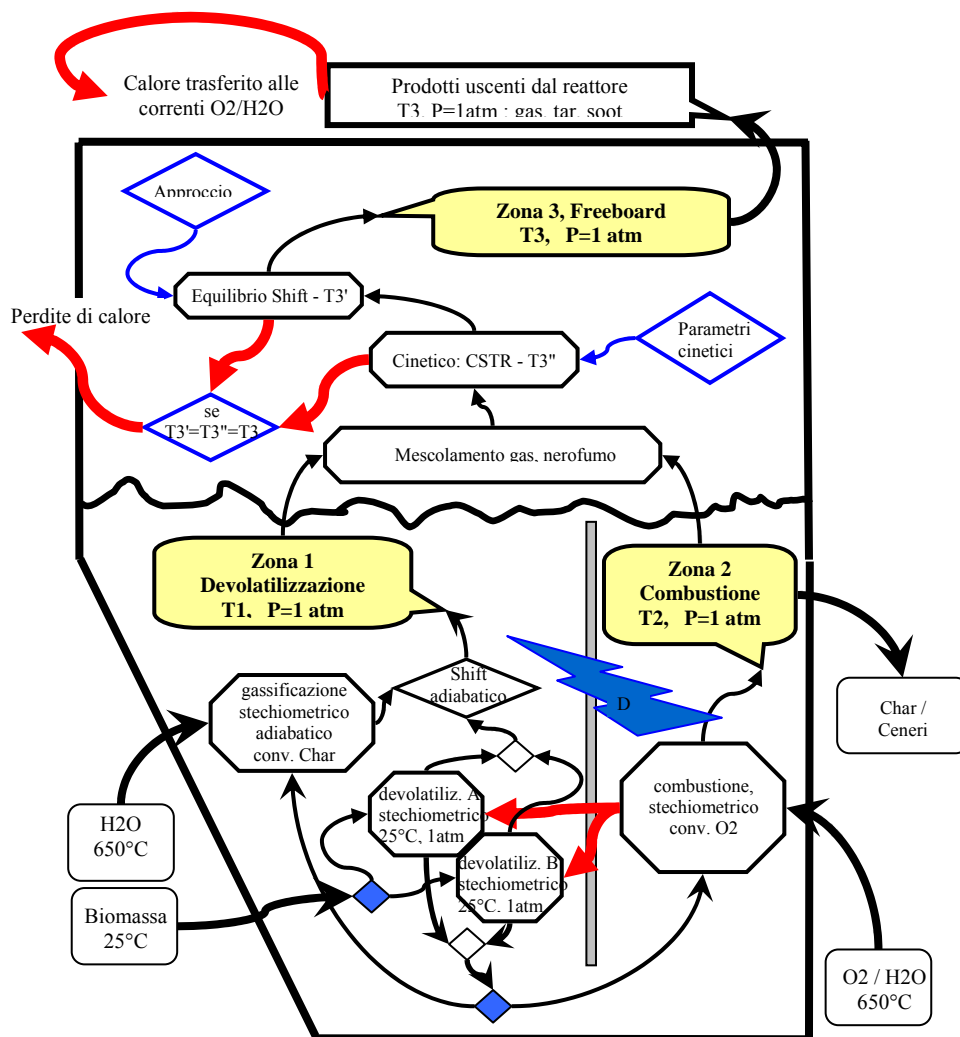
La suddetta semplificazione voluta ed introdotta si apprezza dovendo cercare parametri cinetici in base ai dati sperimentali. La ricerca di uniformità si ottiene attraverso inserimento di due controllori che permettono di cercare la temperatura uniforme incognita nel freeboard, compatibile con la richiesta della perdita di calore totale del gassificatore verso esterno. Il bilancio termico complessivo del gassificatore, includendo il preriscaldamento delle correnti di alimentazione vapore ed ossigeno a carico del gas uscente, stabilisce in definitiva le temperature in gioco nelle tre zone del gassificatore.

Merita osservare che la formazione delle sostanze *instabili* ad alte temperature è ovviamente un processo virtuale. Le reazioni cinetiche hanno valenza modellistica e non fisica. La legge cinetica di tali reazioni è anche essa virtuale e frutto di convalidazione del modello, vanno considerati come strumenti matematici disponibili, flessibili ed estendibili per la descrizione dei fenomeni complessi di produzione di spettro di sostanze non ben definite chiamate "tar" in funzione della temperatura e dei tempi di residenza.

Le reazioni di formazione in prima approssimazione possono utilizzare leggi cinetiche tradizionali a partire dall'ordine zero a quelle successive. Essendo reattori di formazione tar, per poter descrivere il noto trend della diminuzione dei tar all'aumentare della temperatura nel freeboard, dovranno essere caratterizzati da energie di attivazione virtuali negative,

mantenendo la stesura del modello semplice e funzionale. Basteranno quindi almeno due serie di dati sperimentali a temperature diverse per poter determinare i parametri cinetici e rendere il modello predittivo per i processi di gassificazione nello stesso reattore.

Merita notare che l'introduzione delle leggi cinetiche di ordine superiori nella formazione di tar e metano permette di ampliare il campo di applicazione del modello dalla gassificazione atmosferica agli studi dei processi di gassificazione in pressione. Per maggiore chiarezza, in figura vengono schematizzati tutti i sub-modelli costituenti il modello concettuale e le loro connessioni concettuali. I tre parametri principali del modello: due divisori ed un salto termico minimo, sono indicati dal riempimento in azzurro a cui si devono aggiungere il set di parametri cinetici e il grado di approccio per la reazione di water-shift.



Una soluzione apparentemente interessante ma alquanto inconveniente, per evitare di ricorrere ai reattori cinetici di formazione (reazioni di formazione), è quella di sostituirli con reattori cinetici di consumo tar con energie di attivazione positive che ancora conservano la capacità di fare previsioni in termini di temperature e tempi di residenza, ma ciò richiede di includere la formazione dei tar nelle zone di devolatilizzazione e/o di combustione nei reattori stechiometrici di decomposizione biomassa e/o di gassificazione char oppure direttamente nel freeboard. Tale soluzione è sempre realizzabile grazie alla struttura modulare del modello, ma

rende il modello rigido e vincolato ad avere un numero limitato di specie rappresentative del tar, con ciascuna loro produzione iniziale a priori fissata. Successivamente tali specie dovranno attraversare inalterate eventuali reattori di equilibrio e comunque convertirsi nei reattori cinetici dedicati nel freeboard.

La modellizzazione di scambio termico effettuata in termini di salto minimo della temperatura può, come già accennato, ottenere la sua verifica ed il suo grado di approssimazione, dalla costruzione di un modello cinetico e fluido dinamico a parametri distribuiti condotto in regime stazionario del letto fluidizzato circolante che tenga in conto dell'inerzia termica della sabbia, della geometria del gassificatore e dell'entità della circolazione.

PARTE B

**Simulazione del modello di gassificazione in Chemcad;
Effetto della variazione dei parametri, Studi di processo.**

Validazione del modello di gassificazione

Definizione di una configurazione di base

Per lo svolgimento delle simulazioni è conveniente definire e partire da una configurazione di base, rispetto alla quale testare la sensitività parametrica del modello rispetto a ciascun parametro, cercando di darne un'interpretazione fisica. Successivamente si possono modificare delle variabili operative di processo confrontando i risultati del modello con i dati sperimentali, l'esperienza pregressa ed il senso comune. Per la definizione della configurazione di base sono state fissati valori delle variabili e dei parametri del modello riportati nella tabella 1.

Presentazione dei risultati al variare dei singoli parametri o variabili di processo

I risultati di ciascuna simulazione sono riportati nelle corrispondenti figure, ordinate da sinistra a destra, per indicare gli andamenti rispettivamente:

- Delle temperature nelle tre zone, fig. 1
- Della quantità del char residuo allo scarico per kg biomassa daf, fig. 2
- Della portata del gas per kg biomassa daf, su base secca ed umida, fig. 3
- Del poter calorifico del dry gas per poter calorifico della biomassa fig. 4
- Della composizione del gas su base secca, fig. 5
- Del contenuto totale dei tar in grammi per kg di dry gas fig. 6

Studio della sensitività parametrica del modello

I parametri del modello sono stati variati secondo l'elenco riportato di seguito:

- Parametro 1: Rapporto ponderale di Biomassa daf inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa daf totale alimentata,
- Parametro 2: Rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione,
- Parametro 3: Differenza di temperatura tra le due camere (rappresentata dal salto di temperatura minimo imposto nello scambiatore equicorrente 22)
- Parametro 4: Uniformità di temperatura e la suddivisione della potenza termica tra il reattore cinetico e quello di equilibrio nel freeboard,
- Parametro 5: Approccio nel reattore di equilibrio water shift posizionato nel freeboard.

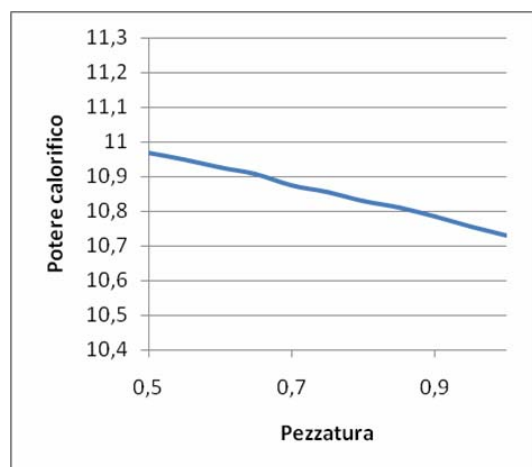
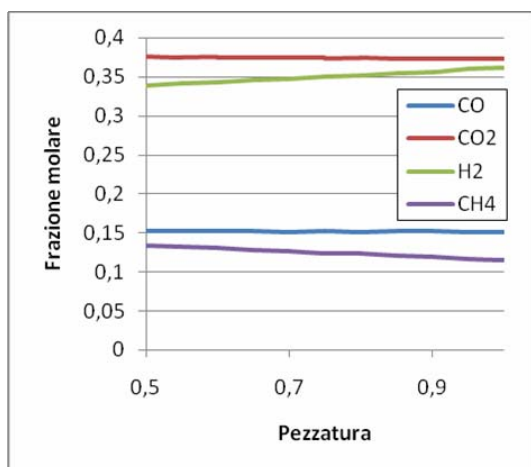
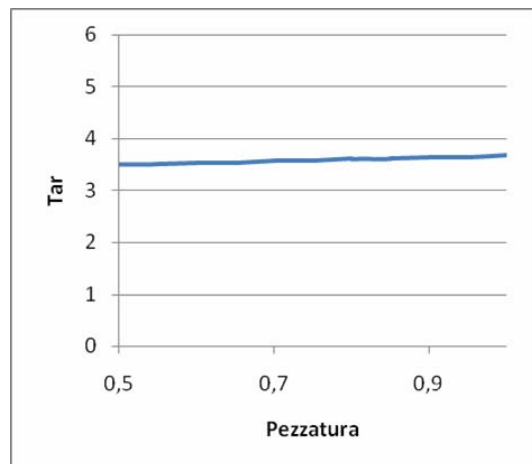
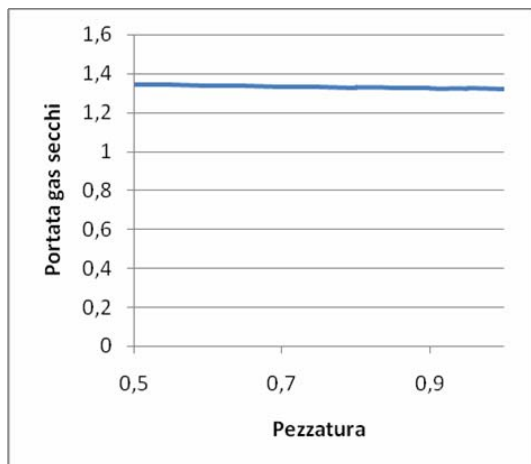
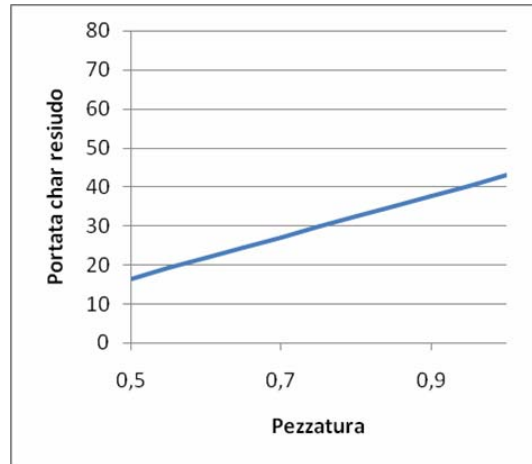
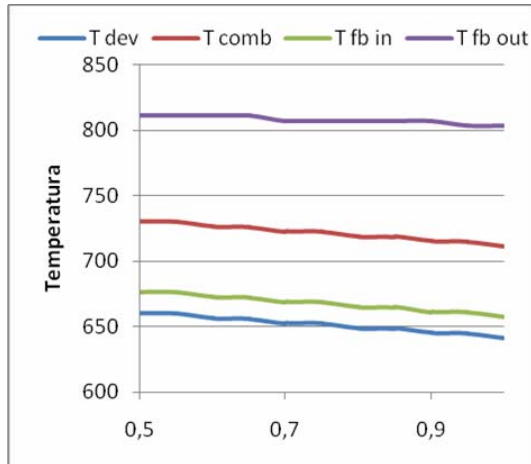
Tabella 1 - Valori delle variabili operativi e dei parametri del modello nella configurazione di base.

Parametro	Valore	Unità di misura	Interpretazione fisica
1	0,8	$\text{Kg}_{\text{Biomassa daf}}/\text{Kg}_{\text{Biomassa daf totale}}$	Pezzatura
2	0,7	$\text{Kg}_{\text{Char}}/\text{Kg}_{\text{Char totale}}$	Intensità di circolazione
3	70	$\Delta^{\circ}\text{C}$	Efficienza di scambio termico tra le camere
4	auto		Uniformità di temperatura nel freeboard
5	20	$\Delta^{\circ}\text{C}$	Approccio al reattore water-shift
Variabili di processo	Valore	Unità di misura	
1	0,35	$\text{Kg}_{\text{O}_2}/\text{Kg}_{\text{Biomassa daf}}$	
2	1,1	$\text{Kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{Kg}_{\text{Biomassa daf}}$	
3	0,3	MJ/hr	

Parametro 1:

Effetto del rapporto ponderale di Biomassa da inviata al reattore di devolatilizzazione A e la Biomassa da totale alimentata

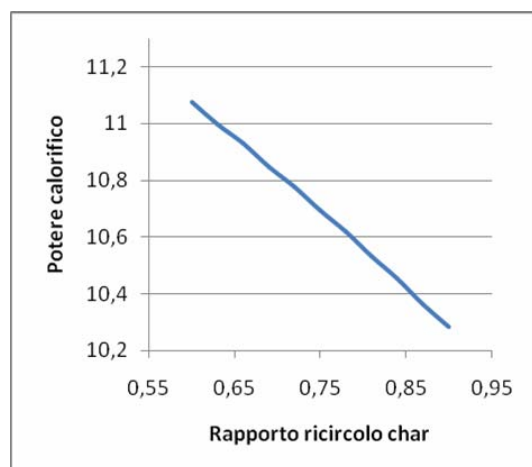
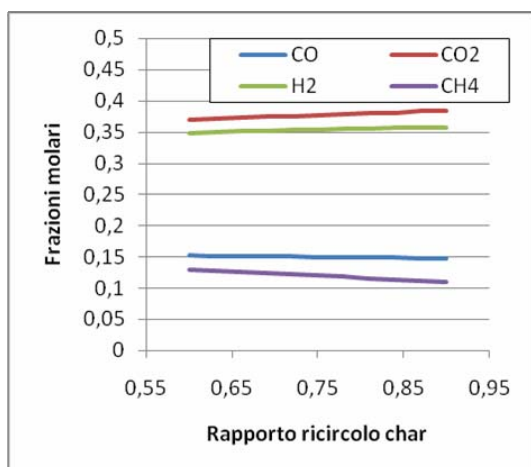
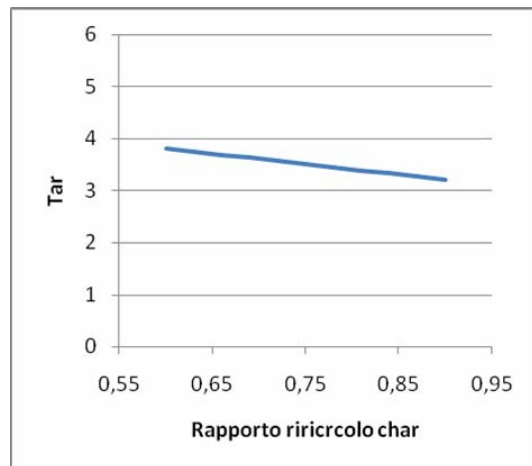
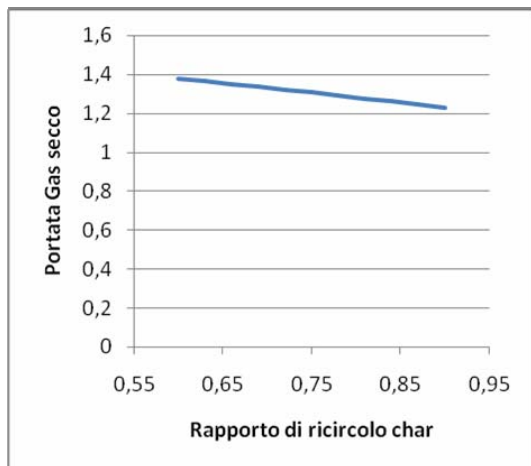
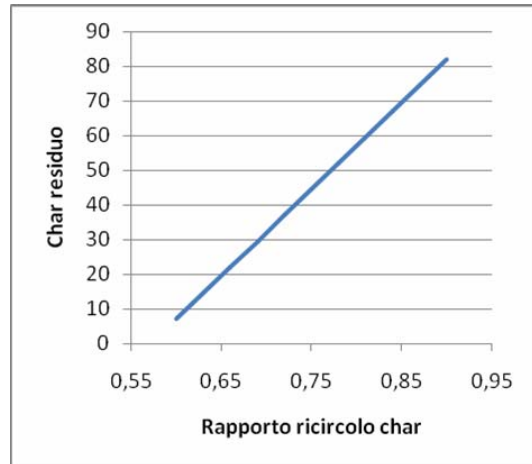
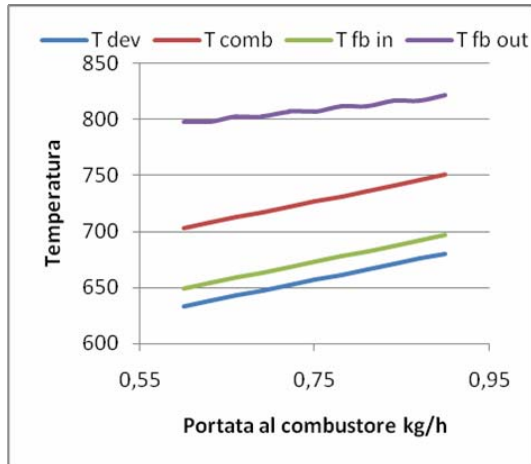
Effetto di Pezzatura



Parametro 2:

Effetto del rapporto ponderale di char residuo inviato alla zona di combustione e di char residuo totale prodotto dalla devolatilizzazione

Effetto di Intensità di circolazione



Parametro 5:

Effetto dell'approccio nel reattore di equilibrio water-shift nel freeboard.

E' stata effettuata una simulazione per valutare l'effetto del parametro "approach" e cercare di riprendere la composizione del dry gas riportato nel seguente lavoro dell'Enea: "Syngas Production of Oxygen-Steam Biomass Gasification In a Fluidized Bed Gasifier With Two Interconnected Chambers".

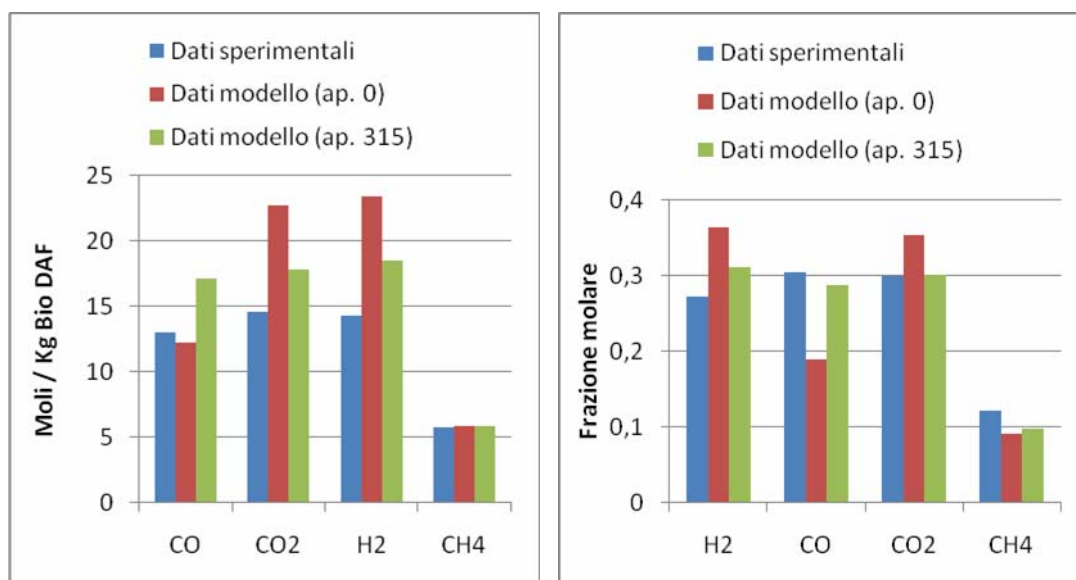
Sono stati utilizzati la temperatura riportata nel freeboard, la stessa composizione per la biomassa e le stesse portate degli agenti gassificanti vapore d'acqua ed ossigeno espresse relativamente dai rapporti steam/biomass e equivalence ratio.

Non è stato possibile definire chiaramente la quantità di vapore alimentata in quanto il rapporto non specifica se si tratta di biomassa tal quale, dry o daf.

Di fatto utilizzando il rapporto su base daf il bilancio di elementi non può essere soddisfatto, ciò è naturalmente attribuibile alla composizione di gas ottenuta per misura diretta, pertanto soggetta ad inevitabili errori sperimentali. In particolare, riducendo il valore dell'ossigeno del 10% si riesce a chiudere soddisfacentemente il bilancio elementare di tutti i componenti, permettendo è possibile eseguire una simulazione rigorosa in chemcad utilizzando questo nuovo valore di portata.

Dai risultati della simulazione si ottengono in corrispondenza della temperatura di freeboard riportata nel lavoro ed impostata al modello, delle perdite di calore pari al 4,5% del potere calorifico della biomassa daf alimentata.

Variando l'approach nel reattore di equilibrio a parità della temperatura del freeboard si sono calcolati le composizioni di dry gas e riportati per il confronto nelle figure seguenti.



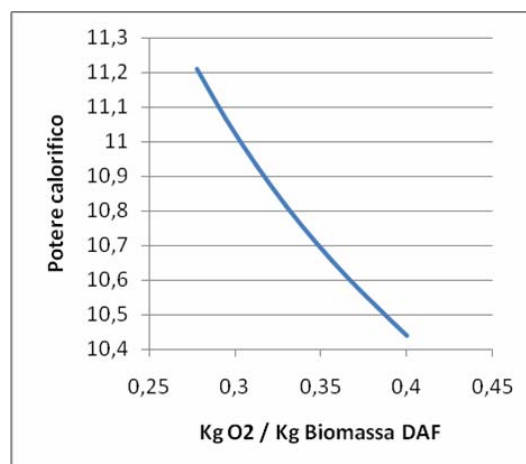
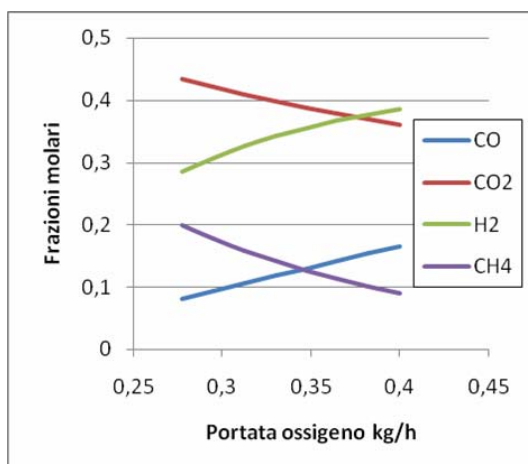
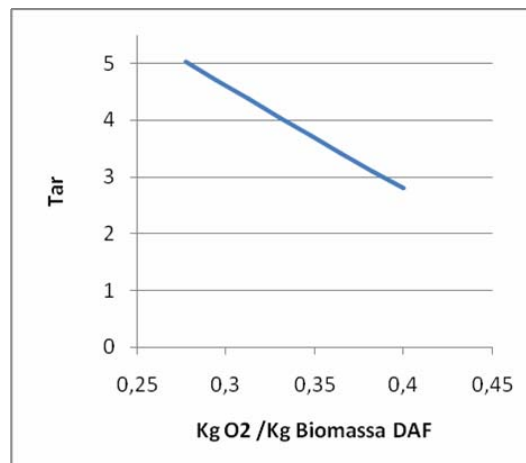
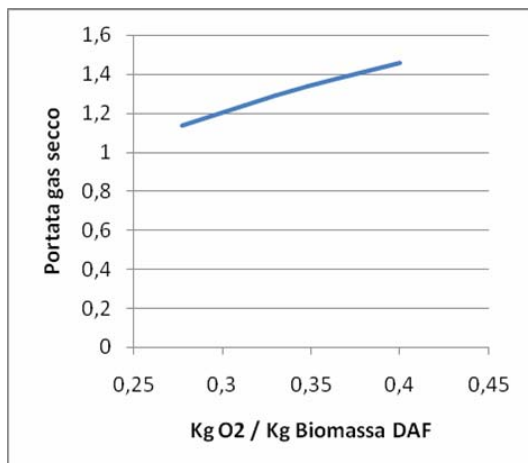
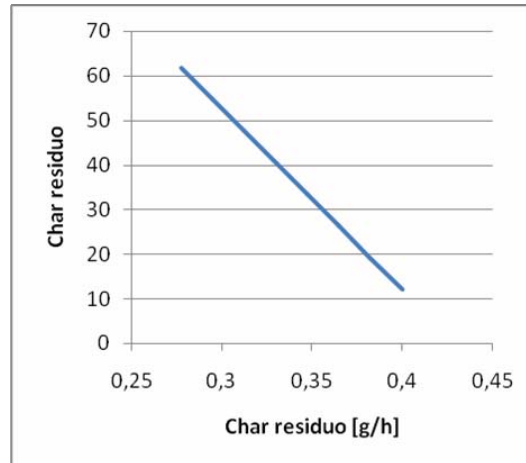
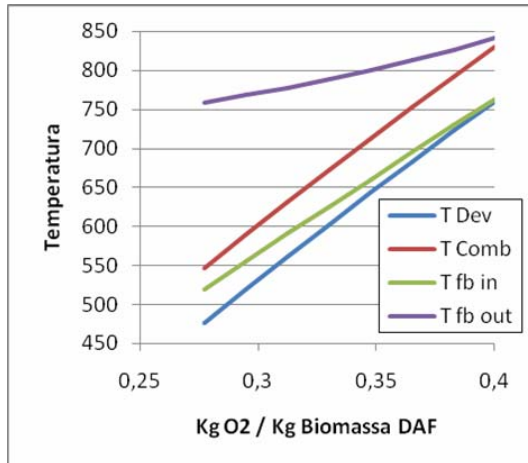
Elevati valori del grado di approccio sono indice della lontananza della composizione sperimentale dalle condizioni di equilibrio.

Utilizzo del modello, al fine di simulare gli effetti delle variabili operative su di un processo di gassificazione

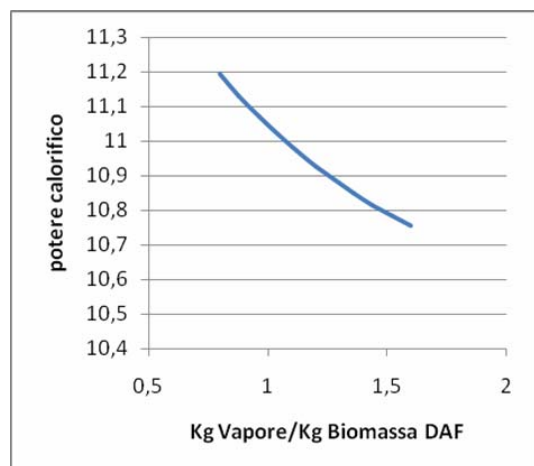
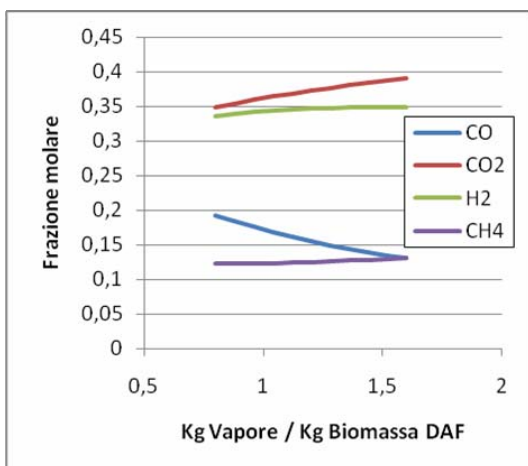
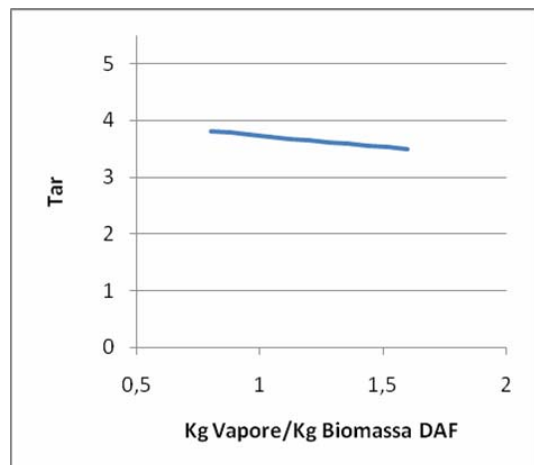
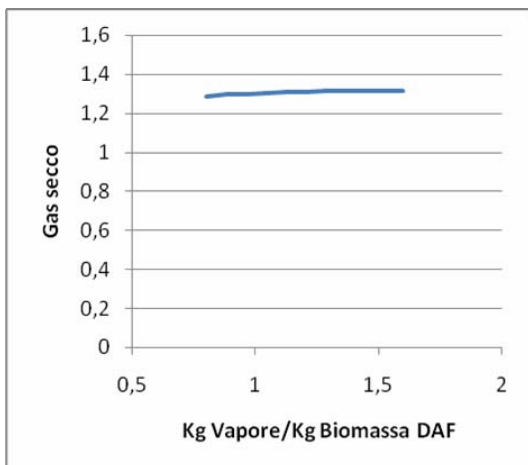
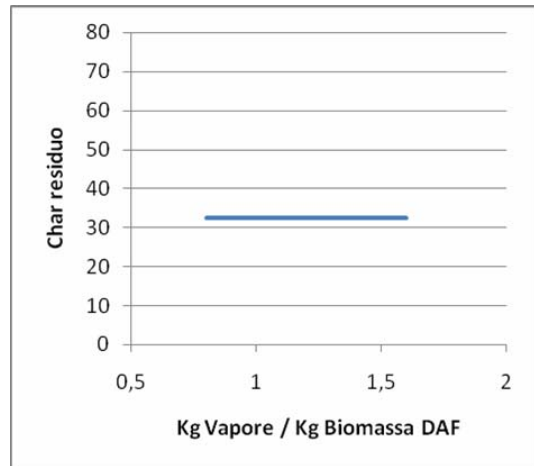
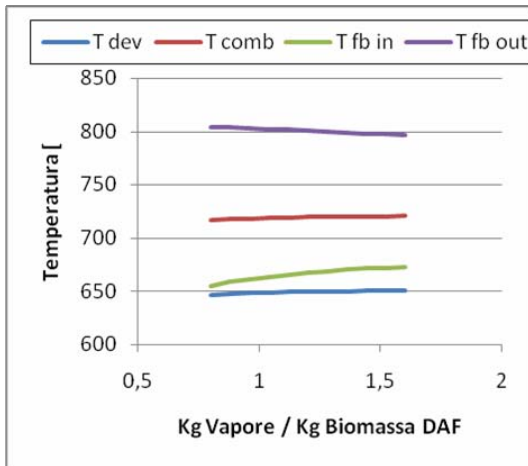
- Simulazione 1: Rapporto ponderale di ossigeno/biomassa daf,
- Simulazione 2: Rapporto ponderale di vapore d'acqua/biomassa daf,
- Simulazione 3: Potenza termica persa dal gassificatore
- Simulazione 4: Rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua /biomassa daf,

Simulazione 1: Effetto del rapporto ponderale di Ossigeno/Biomassa daf

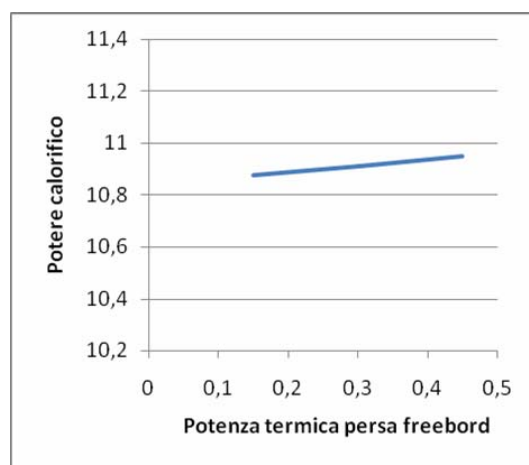
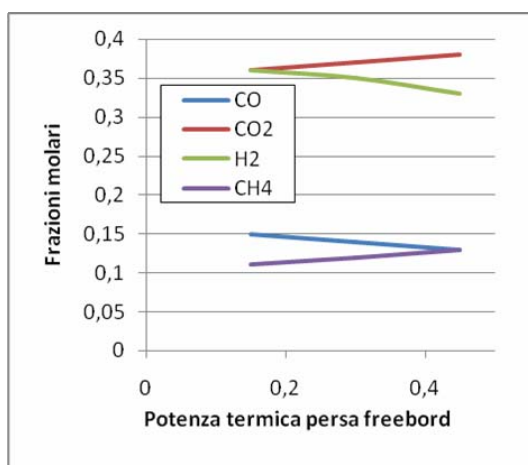
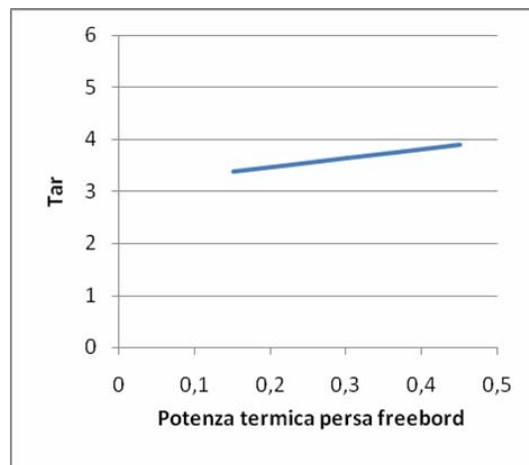
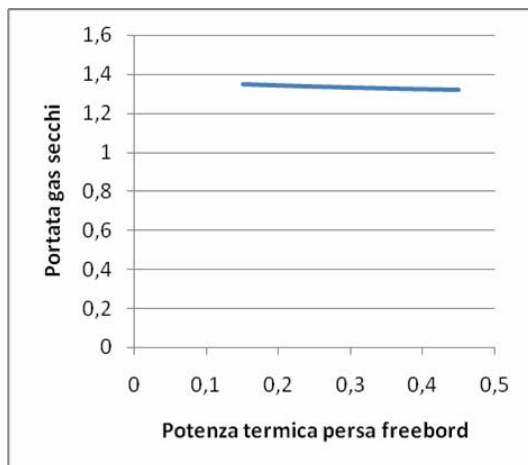
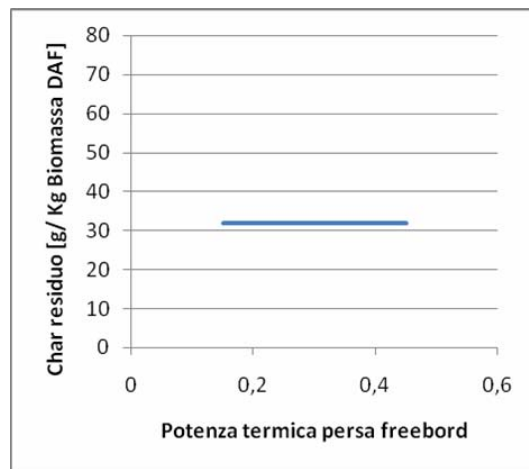
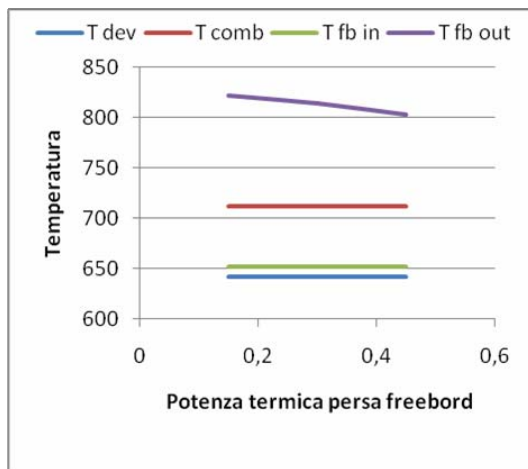
Il parametro in questione è variato tra un limite inferiore pari a $0,27 \text{ KgO}_2/\text{KgBiomassa daf}$, valore minimo per ottenere nelle due camere una temperatura che garantisca il corretto funzionamento del letto, ed un limite superiore pari a $0,4$, valore a cui si ottiene il valore minimo accettabile di char residuo.



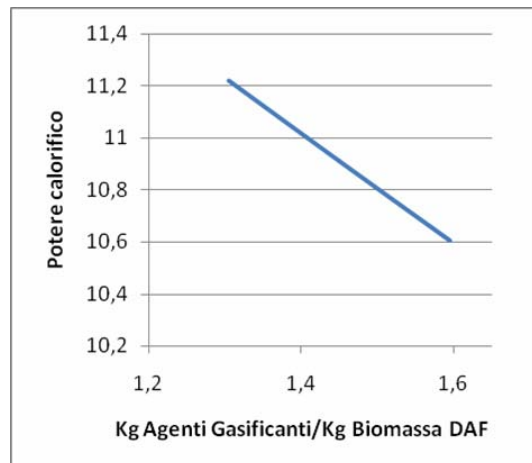
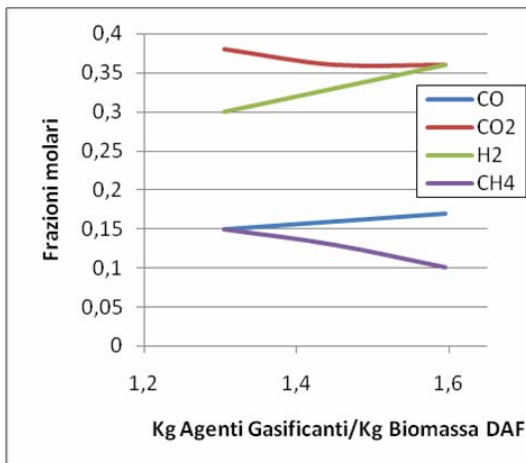
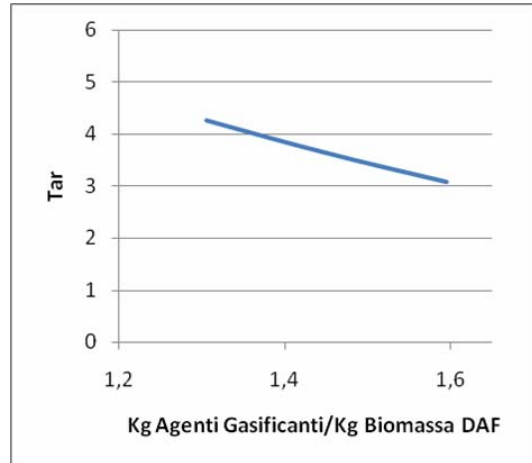
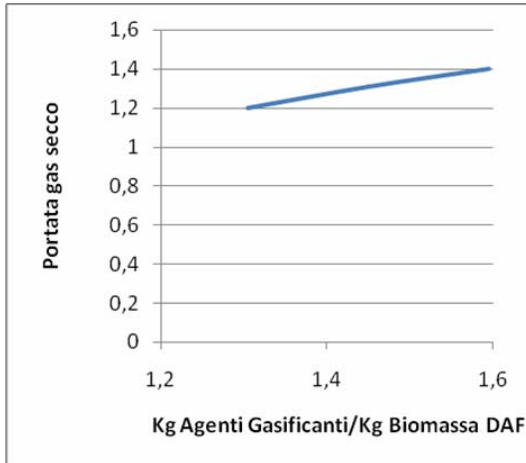
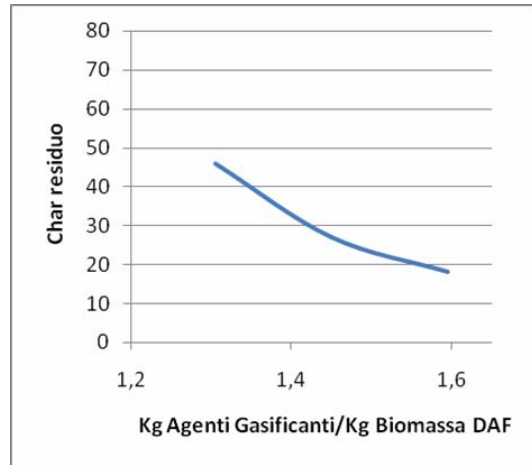
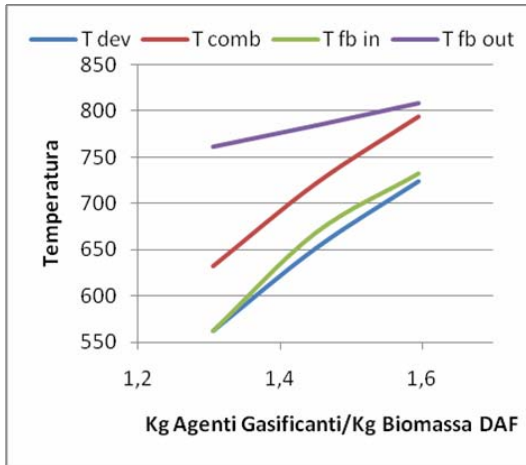
Simulazione 2:
Effetto del rapporto ponderale di vapore d'acqua/Biomassa daf



Simulazione 3: Effetto della potenza termica persa dal gassificatore



Simulazione 4:
Effetto del rapporto ponderale di una miscela di ossigeno e vapore d'acqua e la Biomassa daf



Ottimizzazione: effetto della variazione combinata dei parametri

Nei precedenti paragrafi sono stati analizzati gli effetti dei parametri e variabili di processo ciascuno variato singolarmente per esaltare il loro effetto. Ma è necessario considerare che nella conduzione di un gassificatore in esercizio, in realtà l'operatore ha a disposizione l'utilizzo di un numero limitato delle variabili manipolate del processo.

Per esempio, in primo luogo, durante l'esercizio del gassificatore, si potranno variare la portata della biomassa oppure, quelle degli agenti gassificanti. Mentre in secondo luogo, si potrà modificare l'altezza o la posizione del setto divisore o il lotto di di biomassa con una la pezzatura diversa.

Per simulare in maniera coerente i suddetti casi è necessario fornire indicazioni generali da seguire per poter utilizzare al meglio il modello di simulazione in chemcad. Infatti è naturale che la variazione di una variabile di processo, per esempio la portata di agente gassificante in camera veloce, si traduca al livello del modello in aumento della variabile di input al modello come portata di ossigeno ed acqua ma anche in un aumento del parametro del modello rappresentante l'intensità di circolazione. Mentre se vengano aumentati proporzionalmente i reagenti nelle due camere allora tale parametro potrebbe restare costante.

Mentre una modifica della posizione del setto divisore, può essere simulata variando l'intensità di circolazione, un suo innalzamento richiede maggiore attenzione, in questo caso le simulazioni possono essere fatte imponendo una limitata variazione del hold-up durante la simulazione.

La strategia generale è quindi basata sul non trascurare la variazione simultanea dei parametri ma cercare una loro combinazione ottimale per descrivere l'effetto delle variazioni reali delle variabili operative eseguite sul gassificatore. In altre parole, avendo deciso il numero di parametri e variabili influenzati da cambiamenti apportate nella conduzione del processo reale, passaggio al quanto delicato, è consigliabile ricorrere all'ottimizzazione parametrica, funzione implementata nel chemcad per cercare la combinazione ottimale per descrivere gli effetti osservati e poter quindi valutare più realisticamente la potenzialità ed il grado di elasticità del modello implementato.

Conclusioni

È stato realizzato un nuovo modello del gassificatore a letto interconnesso circolante in simulatore di processo chemcad.

Gli obiettivi ambiziosi di superare i maggiori limiti intrinseci del modello semi-empirico sviluppato in passato, di sotto elencati, sono stati raggiunti compatibilmente con le capacità e limiti intrinseci del simulatore chemcad:

- Rendere le rese in char, tar e metano dipendenti dalle condizioni operative oltre dalle portate degli agenti gassificanti,
- l'approccio all'equilibrio della composizione di syngas dipendenti dalla temperatura e dai tempi di residenza nel reattore,
- Collegamento diretto con la tipologia del reattore a letto interconnesso circolante,
- l'influenza sul processo di gassificazione della pezzatura della biomassa alimentata,
- considerazione del *char* come un generico composto di C, H e O, anziché carbonio puro,
- considerazione dei tar, per includere senza limiti le specie desiderate con rese indipendenti ed non più limitati ad una singola specie chiave: naftalene.

Le basi fondamentali del modello sviluppato si appoggiano su un numero ristretto di parametri pari a quattro, cercando di riprendere tutti i processi fondamentali che avvengono all'interno del gassificatore, è stato privilegiato una modellizzazione modulare, suddividendo in un numero minimo di tre zone il gassificatore tale da permettere il loro miglioramento indipendente. Sono stati utilizzati, in linea con la geometria del gassificatore, strumenti termodinamici e cinetici nonché di calcolo numerico implementati tutti nel simulatore di chemcad. I risultati dello studio parametrico e delle simulazioni sono al quanto soddisfacenti, considerando le risorse numeriche utilizzate, e dimostrano la potenzialità e l'elasticità introdotte nel modello. Ovviamente l'utilizzo del modello è orientato al personale dedicato alla ricerca con conoscenze basilari del processo

Calcoli preliminari e lo schema di processo in Chemcad

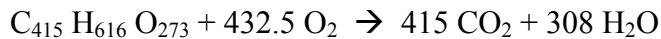
Per quanto riguarda la Biomassa e le portate di alimentazione si prende a riferimento il lavoro presentato alla conferenza: 16th European Biomass.

Definizione della biomassa e char come *pseudo-components* ,proprietà termiche e reazioni principali:

Calcolo della formula bruta in base all'analisi elementare $C_{415} H_{616} O_{273}$ (9973.33 gm/mole) (per ragioni di maggiore affidabilità dei risultati di simulazione vengono trascurati le piccole quantità di N, S e Cl nella biomassa) (file in allegato: [Bio_comp.exe](#))

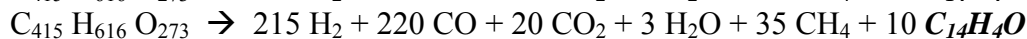
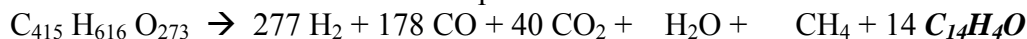
Calcolo dell'entalpia di formazione standard in base al HHV= 19 MJ/kgdaf:
 $\Delta H^\circ = -6214.34 \text{ kJ/kg}$

Reazione di combustione verifica HHV biomassa: (file chemcad: [biomassa_enea.cc6](#))



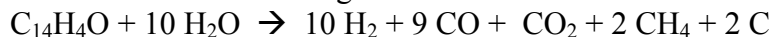
Condizioni standard; conversione Biomassa = 100%.

Sezione di devolatilizzazione con la produzione di solido **Char**:



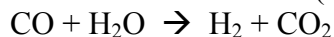
Condizioni standard; conversione Biomassa = 100%.

Parte char da inviare alla gassificazione

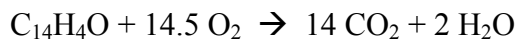


Condizione isobara e adiabatica; conversione Char = 100%

Reazione di water shift (via equilibrio):



Parte di char da inviare alla combustione

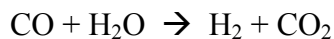


Condizione isobara con carico termico assegnato; conversione ossigeno = 100%

Formazione di tar all'interno del freeboard	A 10^{-9} sec	E/R
$10 C + 4 H_2 \rightarrow C_{10}H_8$	3.1	-8527.3
$7 C + 4 H_2 \rightarrow C_7H_8$	3.2	-8443.1
$7 C + 3 H_2O \rightarrow C_6H_6O + CO_2$	3.1	-8635.5
$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	0.033	-10163

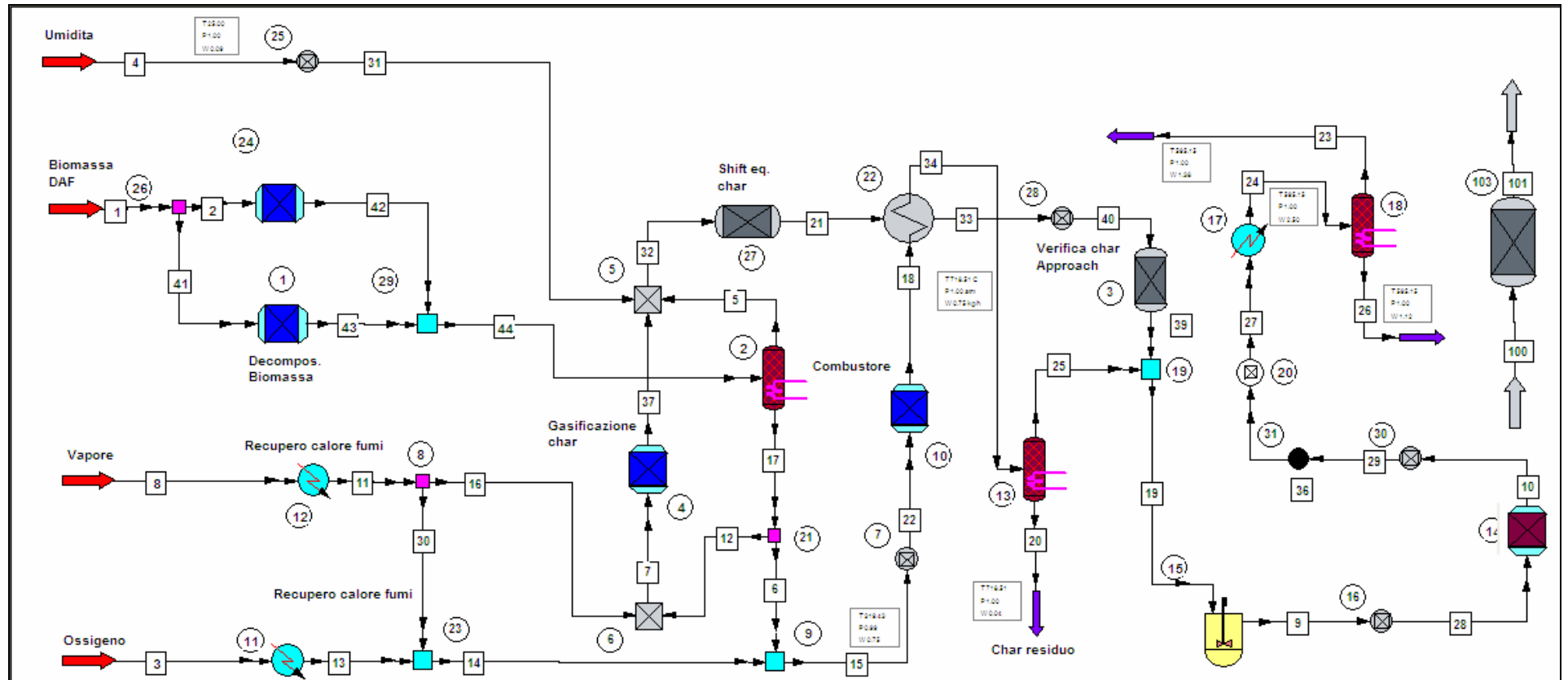
Condizione isobara isoterma, volume e carico termico assegnati.

Reazione di water shift all'interno del freeboard:



Condizione isobara isoterma, carico termico assegnati (all' equilibrio via approccio).

Schema di processo in Chemcad



Bibliografia

N. Jand, V. Brandanti, P.U. Foscolo, *Thermodynamic limits and actual product yields and compositions in biomass gasification processes*, Industrial and Engineering Chemistry Research 45 (2006) 834-843.

N. Jand and P.U. Foscolo, *Decomposition of Wood Particles in Fluidized Beds*, Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (2005) 5079-5089.

N. Jand, *Gassificazione di biomasse in letto fluidizzato per la produzione di idrogeno e gas di sintesi*, Ph.D. Thesis, Università di Napoli Federico II, Napoli, Italy, 1998.

P.U. Foscolo, A. Germanà, N. Jand, S. Rapagnà, *Design of cold model testing of a biomass gasifier consisting of two interconnected fluidized beds*, Powder Technology 173 (2007) 179-188.

Appendice

Equazioni del modello per la descrizione della devolatilizzazione di una singola particella

$$m_{w0} - m_w(t) \rightarrow v m_v + (1-v) m_c; \quad X_w = \frac{m_{w0} - m_w(t)}{m_{w0}}; \quad m_{w0} = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \rho$$

Devolatilizzazione,
vincolo stechiometrico,

$$\frac{dm_w(t)}{dt} = \dot{m}_w = -Kr(t) m_w(t)$$

Bilancio di materia,

$$R(t) = \sqrt[3]{R_0^3 - (R_0 - R_f) X_w}; \quad R_f = R_0 \sqrt[3]{0.5}$$

Raggio istantaneo della
particella,

$$Kr(t) = \frac{3}{R(t)^3} \int_0^{R(t)} A e^{-E/RT(r)} r^2 dr; \quad A(R_{0i}) = A_0 (R_{0i}/R_0)^\alpha$$

Costante cinetica media
apparente,

$$\rho C_p \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 k_{eff} \frac{\partial T(t)}{\partial r} \right)$$

Conservazione di
energia,

$$k_{eff} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} = h (T_b - T_s) + \frac{\sigma (T_b^4 - T_s^4)}{\frac{1}{\epsilon_p} + \frac{1}{\epsilon_d} - 1} + \frac{\dot{m}_v C_{pv}}{4\pi R(t)^2} (T_b - T_s)$$

Condizioni al contorno
sulla superficie, ed

$$k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

al centro della particella.

Valori tipici utilizzati nel modello per sferette di faggio nel reattore di laboratorio

Property	Symbol	Value	Units
Biomass density (daf)	ρ	613.5	kg/m ³
Solid specific heat	C_p	1500	J/kg K
Volatiles specific heat ^(*)	C_{pv}	2000	J/kg K
Solid thermal conductivity	k_{eff}	0.11	W/m K
Pre-exp. factor (for $R_0=R_{01}$)	A_0	1.5	sec ⁻¹
Activation energy	E	20500	J/mol
Exponent in $A(R_{0i})$	α	0.7	-
Heat transfer coefficient	h	335	W/(m ² K)
Biomass particle radius	$R_{01}, R_{02},$ R_{03}, R_{04}	2.5, 5, 7.5, 10	mm
Volatiles yield (volatiles/biomass daf)	v	0.8	-
Stefan-Boltzmann constant	σ	$5.67 \cdot 10^{-08}$	W/(m ² K ⁴)
Particle emissivity (Palchonok et al., 1997)	ϵ_p	0.8	-
Bed emissivity (Palchonok et al., 1997)	ϵ_b	0.8	-

Listato del programma in mathcad

Programma di calcolo devolatilizzazione

tolleranza di convergenza: $\varepsilon := 0.001$

Proprietà fisiche della particella e tempo caratteristico in funzione del raggio

$$\rho := 613.5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$dp \equiv 10\text{-mm}$$

$$cp := 1500 \frac{\text{joule}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$kc := 0.11 \frac{\text{watt}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\text{Dif} := \frac{kc}{\rho \cdot cp}$$

$$\text{Rg} := \frac{dp}{2}$$

$$\tau(\text{Rg}) := \frac{\text{Rg}^2}{\text{Dif}}$$

$$T0 := 298\text{-K}$$

$$Tf \equiv (740 + 273) \cdot \text{K}$$

$$Tf = 1013\text{K}$$

Calcolo del termine di irraggiamento, funzione del raggio e delle temperature iniziali e finali.

$$\lambda := \frac{T0}{Tf} \quad \sigma := 5.67051 \cdot 10^{-8} \frac{\text{watt}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4} \quad \varepsilon_p := 0.8 \quad \varepsilon_b := 0.8 \quad \alpha(\text{Rg}) := \frac{\sigma \cdot \text{Rg} \cdot Tf^3}{\left(\frac{1}{\varepsilon_p} + \frac{1}{\varepsilon_b} - 1\right) \cdot kc}$$

$$\text{as}(t) := \lambda + (1 - \lambda) \cdot t$$

$$\text{IRR}(t, \text{Rg}) := (1 + \text{as}(t)) \cdot (1 + \text{as}(t)^2) \cdot \alpha(\text{Rg}) \cdot (1 - t)$$

Calcolo del termine di convezione, funzione del raggio e delle temperature finali.

Proprietà fisiche del fluido alla temperatura del reattore

$$hc := 335 \frac{\text{watt}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$$

$$Bi(\text{Rg}) := \frac{hc \cdot \text{Rg}}{kc}$$

$$\text{CON}(t, \text{Rg}) := Bi(\text{Rg}) \cdot (1 - t)$$

Adimensionalizzazione del campo termico, discretizzazione per il campo termico, si decide il passo spaziale vedi stabilità metodo esplicito:

$$rf := 1 \quad n := 80 \quad h := \frac{rf}{n} \quad \delta := \frac{1}{10} \quad k := \delta \cdot h^2 \quad i := 0..n$$

Risoluzione delle condizioni al contorno, calcolo della temperatura superficiale.

Si richiede raggio, profilo di temperatura, discretizzazione spaziale e temperatura adim.

$$\text{bun}(t, \text{Rg}, \text{Qg}) := \text{CON}(t, \text{Rg}) + \text{IRR}(t, \text{Rg}) - \text{Qg}$$

$$\text{bunc}(t1, h, t, \text{Rg}, \text{Qg}) := t1 + h \cdot \text{bun}(t, \text{Rg}, \text{Qg})$$

$$\text{bond}(fb, z2, \varepsilon, \text{Qg}) := \left| \begin{array}{l} \text{chek} \leftarrow 1 \\ z1 \leftarrow z2 \\ \text{while } |\text{chek}| \geq \varepsilon \\ \quad \left| \begin{array}{l} z \leftarrow \text{fb}(z2, h, z1, \text{Rg}, \text{Qg}) \\ \text{chek} \leftarrow z - z1 \\ z1 \leftarrow z \end{array} \right. \\ z1 \end{array} \right.$$

Definizione dell'equazione da risolvere

Equazione per il profilo di temperatura nei punti interni della particella ($0 < r < r_{ext}$)

$$\text{solu}(\text{Tin}_z) := \left[\begin{array}{l} \text{for } j \in 0..n \\ T_{j,0} \leftarrow \text{Tin}_z \\ \text{for } i \in 1..n-1 \\ \left[T_{i,1} \leftarrow T_{i,0} + \frac{k}{h^2} \cdot (T_{i-1,0} + T_{i+1,0} - 2 \cdot T_{i,0}) + \frac{2 \cdot k}{i \cdot h^2} \cdot (T_{i+1,0} - T_{i,0}) \right] \end{array} \right]$$

Conversione temperature

$$f(\theta) := T_0 + \theta \cdot (T_f - T_0) \quad R_{cg} := 8.314510 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$$

Definizione di m_0 , v = frazione volatili e c_p dei volatili.

Calcolo dei volatili sviluppati. Sono richiesti il profilo di temperatura e la discretizzazione spaziale vettore y .

Calcolo della costante cinetica (A, E).

$$m_0 := \left(\frac{dp}{2} \right)^3 \cdot \rho \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \quad v := 0.8 \quad c_{pv} := 2000 \frac{\text{joule}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad y_i := i \cdot h$$

Proprietà cinetiche:

$$E1a := \frac{E1}{R_{cg}} \quad k_{cin}(T) := A1 \cdot \exp\left(\frac{E1a}{-T}\right)$$

$$E1 \equiv 20500 \frac{\text{joule}}{\text{mole}}$$

$$x\alpha(dp) \equiv \left(\frac{dp}{5 \cdot \text{mm}} \right)^{0.7}$$

$$A1 \equiv \frac{1.5}{x\alpha(dp)} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$K_{cinm}(\text{Temp}) := 3 \cdot \sum_{i=0}^n \left(k_{cin}(f(\text{Temp}_i)) \cdot i^2 \cdot h^3 \right) \quad tm(\text{Temp}) := 3 \cdot \sum_{i=0}^n \left(\text{Temp}_i \cdot i^2 \cdot h^3 \right)$$

$$W_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}) := K_{cinm}(\text{Temp}) \cdot \text{mas}$$

$$H_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}, R_g, t) := W_{vol}(\text{Temp}, \text{mas}) \cdot \frac{c_{pv}}{k_c \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_g} \cdot (1 - t)$$

Calcolo del profilo di temperatura arricchito dei punti estremi, con controllo sulla portata di volatili sviluppata.

$$\text{aggiorna}(\text{IN}, \text{Qg}, \varepsilon) := \left[\begin{array}{l} \text{ciclo} \leftarrow \text{solu}(\text{IN}) \\ \text{ciclo}_{0,1} \leftarrow \text{ciclo}_{1,0} + \frac{6 \cdot k}{h^2} \cdot (\text{ciclo}_{1,0} - \text{ciclo}_{0,0}) \\ \text{ciclo}_{n,1} \leftarrow \text{bond}(\text{bunc}, \text{ciclo}_{n-1,1}, \varepsilon, \text{Qg}) \\ \text{ciclo} \langle 1 \rangle \end{array} \right]$$

mom1 è la portata calorica dei gas calcolato

$$\text{newtemp}(\text{IN}, \text{Qg}, \text{mas}, \text{Rg}, \varepsilon) := \left(\begin{array}{l} \text{mom2} \leftarrow \text{aggiorna}(\text{IN}, \text{Qg}, \varepsilon) \\ \text{mom1} \leftarrow \text{Hvol}(\text{mom2}, \text{mas}, \text{Rg}, \text{tm}(\text{mom2})) \\ \text{new} \leftarrow \text{mom2} \\ \text{new}_{n+1} \leftarrow \text{mom1} \\ \text{new}_{n+2} \leftarrow \text{Wvol}(\text{mom2}, \text{mas}) \cdot \frac{\text{sec}}{\text{kg}} \\ \text{new} \end{array} \right)$$

fin ≡ 7000

Integrazione del sistema

```

risposta (fin, zx) :=
  Rg ←  $\frac{dp}{2}$ 
  Rg0 ← Rg
  mas ← m0 v
  mas0 ← mas
  x ← 0
  Qg ← 0
  masvol ← 0
  ttot ← 0
  for j ∈ 0..n
    Tinzj ← 0
  for i ∈ 0..fin
    (
      M ← newtemp(Tinz, Qg, mas, Rg, ε)
      for kn ∈ 0..n
        Tinzkn ← Mkn
        Qg ← Mn+1
        masvol ← Mn+2 · k ·  $\frac{\tau(Rg)}{sec}$  + masvol
        Mn+4 ← masvol
        mas ← mas - Mn+2 · k ·  $\tau(Rg) \cdot \frac{kg}{sec}$ 
        x ←  $\frac{mas0 - mas}{mas0}$ 
        Rg ←  $\sqrt[3]{Rg0^3 - \frac{Rg0^3}{1.7} \cdot x}$ 
        Mn+5 ←  $\frac{Rg}{mm}$ 
        Mn+6 ← x
        ttot ←  $\frac{\tau(Rg) \cdot k}{sec}$  + ttot
        Mn+3 ← ttot
      break if x ≥ zx
    )
  M

```

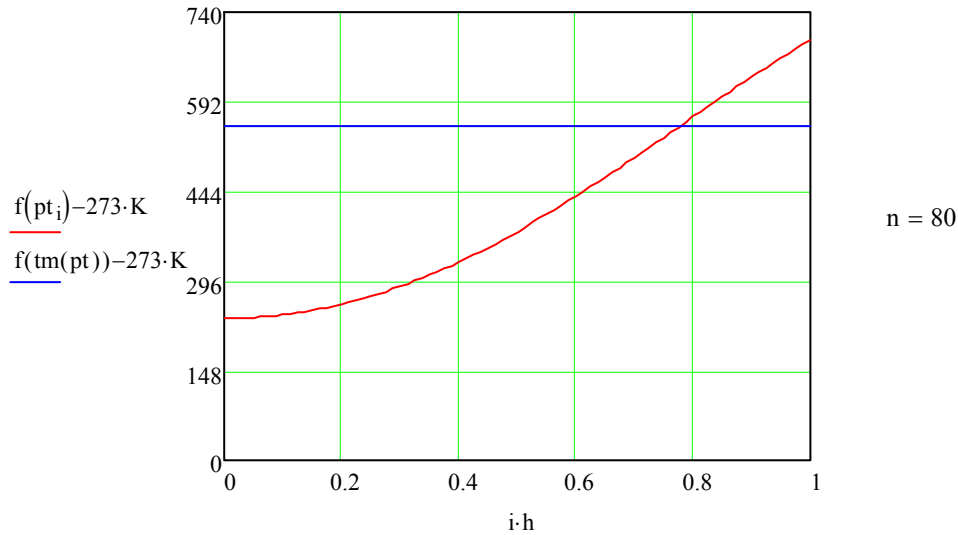
zx è la
conversione

correggi solo per
particelle piccole
a 1.8

$$\text{zappa} := \text{risposta}(\text{fin}, 0.98) \quad \text{pt}_i := \text{zappa}_i \quad \text{tempo_finale} := \text{zappa}_{n+3} \cdot \text{sec}$$

$$\text{Mvol} := \text{zappa}_{n+4} \cdot \text{kg} \quad \text{Wvol} := \text{zappa}_{n+2} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{sec}} \quad \text{diametro} := \text{zappa}_{n+5} \cdot 2 \cdot \text{mm}$$

$$\text{Tcen} := \text{zappa}_0 \quad \text{Tsup} := \text{zappa}_n \quad \text{Tf} - 273 \cdot \text{K} = 740\text{K} \quad \text{conversion} := \text{zappa}_{n+6}$$



$$\text{tempo_finale} = 21.1\text{s} \quad \text{conversion} = 0.448 \quad \text{Mvol} = 0.115\text{gm}$$

$$\text{Wvol} = 6.686 \times 10^{-3} \frac{\text{gm}}{\text{sec}} \quad \text{diametro} = 9.031\text{mm}$$

$$f(\text{Tcen}) - 273.15\text{K} = 234.631\text{K}$$

$$f(\text{Tsup}) - 273.15\text{K} = 694.761\text{K}$$

$$m0v = 0.257\text{gm} \quad xc(10\text{-mm}) = 1.625 \quad \frac{\text{Mvol}}{m0v} = 0.448 \quad \text{xxx} = 1 - \frac{\text{Mvol}}{m0v}$$

$$f(\text{tm}(\text{pt})) - 273 \cdot \text{K} = 550.615\text{K} \quad \text{tm}(\text{pt}) = 0.735 \quad \text{Kcinm}(\text{pt}) = 2.827 \frac{1}{\text{min}}$$

$$E1 = 2.05 \times 10^4 \frac{\text{joule}}{\text{mole}} \quad dp = 10\text{mm} \quad hc = 335 \frac{\text{watt}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad \frac{\text{Tf}}{\text{K}} - 273.15 = 739.85$$

Rapporto tecnico

Alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi con gassificatori di biomasse: analisi dei sistemi di clean up del gas e accoppiamento di un gassificatore di tecnologia nazionale con uno stack di celle

Allegato 3

Studi modellistici e termodinamici per l' accoppiamento dell'impianto Joule di idro gassificazione di biomasse con la MCFC da 125 KWe

Sistema di abbattimento gas acidi

Gallucci Katia, Di Felice Luca, Foscolo Pier Ugo

Accordo di Programma MSE-ENEA

Piano Annuale di Realizzazione della seconda annualità

Tema di ricerca 5.2.5.11 “Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con l'utilizzo di biogas e biomasse”

Relazione Tecnica

“Studi modellistici e termodinamici per l' accoppiamento dell'impianto Joule di idro-gassificazione di biomasse con la MCFC da 125 KWe”

Sistema di abbattimento gas acidi

Gallucci Katia, Di Felice Luca, Foscolo Pier Ugo

L'Aquila, Settembre 2010

1.- Studi termodinamici

Un problema fondamentale in relazione all'utilizzo in celle a combustibile del gas combustibile prodotto mediante gassificazione con vapor d'acqua delle biomasse è rappresentato dal loro intrinseco contenuto di zolfo. Ciò richiede lo sviluppo di opportuni sistemi di "gas-cleaning" per l'abbattimento del H₂S (COS, etc.), insieme con quello di polveri, tar, e HCl.

I sorbenti a base di calcio sono stati riconosciuti da tempo come supporto efficace per catturare H₂S ad alta temperatura; la solforazione di entrambi, calcare calcinato e calcare non calcinato, è stata studiata estensivamente [1,2]. Tuttavia, i limiti termodinamici, soprattutto in presenza di un notevole contenuto di vapore in fase gassosa, difficilmente possono consentire di raggiungere concentrazioni di H₂S dell'ordine di quelle richieste dalla MCFC. I sistemi alternativi sono tutte caratterizzati da svantaggi di diversa natura, che vanno dalla riduzione della capacità di assorbimento con la temperatura (ossido di ferro), vaporizzazione del metallo (ossido di zinco), la riduzione dell'ossido da H₂ e CO (ossido di rame). Le combinazioni di ossidi di metalli diversi e alta dispersione della fase attiva su un supporto sono le strategie perseguibili.

Lo studio termodinamico condotto ha preso in considerazione l'unità di desolforazione dell'impianto Joule, posta a valle del gassificatore e operante intorno ai 550°C. Tale unità deve rispettare i requisiti di pulizia del gas, e operare ad una temperatura non inferiore ai livelli di esercizio previsti per la cella a carbonati fusi (MCFC). In particolare, per quanto riguarda i solfuri (H₂S, COS, CS₂) il limite di tollerabilità per celle a combustibile ad alta temperatura è spesso considerato al di sotto di 0.5–1ppm [3], anche se fonti diverse di letteratura riportano valori di soglia più elevati (10 ppm).

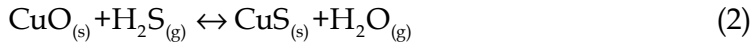
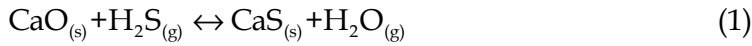
Il gas di sintesi derivante dalla biomassa contiene contaminanti rilasciati durante la conversione termica. Questi agenti inquinanti possono danneggiare le apparecchiature a valle, ad esempio, a causa di incrostazioni, o causare l'avvelenamento dei catalizzatori. I più importanti contaminanti inorganici dannosi sono i composti di zolfo, gli alcali, l'HCl, l'ammoniaca e il particolato. Al fine di evitare i problemi connessi alla presenza degli inquinanti, il gas prodotto viene spesso raffreddato non appena lascia il gassificatore, inducendo ad esempio la condensazione delle specie alcaline, filtrato e lavato, per poi subire il riscaldamento necessario per gli impieghi successivi. Questa tipologia di trattamento non è particolarmente efficiente per quanto riguarda l'utilizzo del calore sensibile inizialmente posseduto dal gas. Pertanto, allo scopo di perseguire una maggiore efficienza dell'intero impianto, è fondamentale mettere a punto un'efficace tecnologia per la pulizia dei gas caldi.

Sebbene siano stati condotti diversi studi sulla pulizia a caldo dell'H₂S [4-6], le concentrazioni di H₂S realizzabili, utilizzando sorbenti a base di Ca, sono inevitabilmente legate alle condizioni termodinamiche. Inoltre gli studi di letteratura fanno spesso riferimento alla conversione del sorbente, ossia alla sua capacità di cattura dello zolfo, più che ai livelli di concentrazione raggiungibili nel gas. Da quest'ultimo punto di vista, inoltre, i risultati riportati differiscono in un ampio range di valori (15-200 ppmv). Le composizioni del syngas in questi studi non sono in linea con quelle ottenute con il gassificatore dell'impianto Joule, a causa, ad esempio, delle diverse concentrazioni di N₂ (talvolta fino a 70 % in volume), delle diverse biomasse e condizioni operative. Infine, le concentrazioni di H₂O, che influenzano le reazioni di assorbimento dell'H₂S, possono differire notevolmente da quelle a cui opera l'impianto Joule.

La ragione della scelta dell'assorbimento H₂S mediante CaO nasce dall'economicità di questo sorbente. Il suo comportamento termodinamico è stato confrontato con quello di un sorbente decisamente più efficiente, quale il CuO. Per sorbenti a base di Cu non è stato reperito alcun dato di riferimento per condizioni analoghe a quelle dell'unità di desolforazione dell'impianto di interesse.

Pertanto, la purezza del gas ottenibile dall'assorbimento su ossidi metallici è stata preliminarmente determinata attraverso calcoli termodinamici.

Le reazioni di desolfurazione prese in considerazione sono le seguenti:



e i valori delle costanti di equilibrio sono riportati in Figura 1 nell'intervallo di temperatura da 500 a 900°C. Si intende precisare che nei calcoli della (1) si è fatto ricorso alla legge di Kopp, in mancanza di dati termodinamici dei calori specifici alla temperatura di riferimento per il CaS.

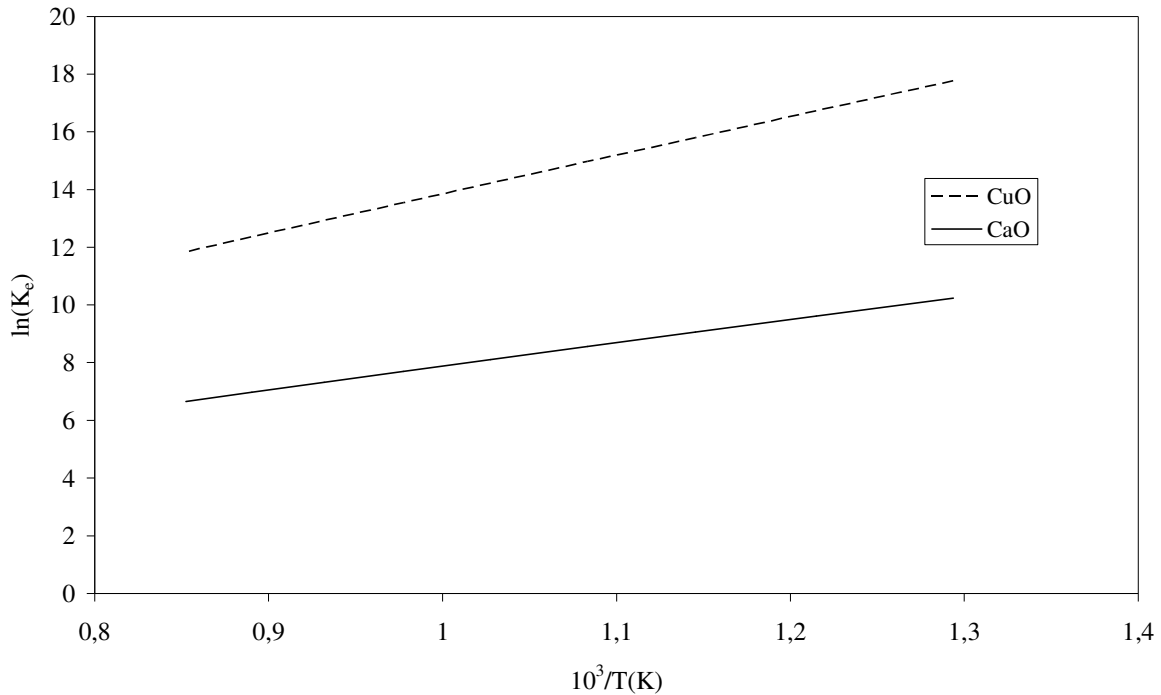


Figura 1: Costante di equilibrio per le reazioni (1) e (2) al variare della temperatura

Le concentrazioni di H₂S in uscita dall'unità di desolfurazione sono state determinate attraverso un calcolo termodinamico, in cui, considerando ininfluenza la pressione di esercizio (la reazione avviene senza variazione del numero di moli in gioco), si è presa in considerazione la variazione della temperatura e del contenuto di H₂O nel gas di sintesi.

Possono essere considerati come ulteriori variabili del calcolo le composizioni delle biomasse e in particolare il loro contenuto in zolfo. Sebbene non sia nota la quantità di H₂S rilasciata nel processo, supponendo di avere quattro diverse tipologie di biomasse, si possono ipotizzare valori per il contenuto di H₂S nella corrente in uscita dal gassificatore, secondo quanto riportato in Tabella 1.

I calcoli termodinamici dimostrano che sorbenti a base di Ca non sono adatti ad alte temperature, e in taluni casi il contenuto di H₂S raggiungibile resterebbe uguale alle concentrazioni rilasciate (Figura 1). Alla temperatura di 550°C, sebbene il CaO consentirebbe di restare sempre al di sotto dei 50 ppm, non si raggiungerebbero i valori di tollerabilità di 0,5-1 ppm desiderati.

Tabella 1: Ipotesi dell'H₂S rilasciato nel gas in uscita

Biomassa	ppmv H ₂ S
legno di tipo A	100
legno di tipo B	300
miscanto C	600
paglia D	1000

Al contrario si dimostra decisamente più efficace il CuO che sotto ogni condizione considerata sembrerebbe raggiungere contenuti di H₂S dell'ordine di 1 ppm o decimi di ppm (Figura 3).

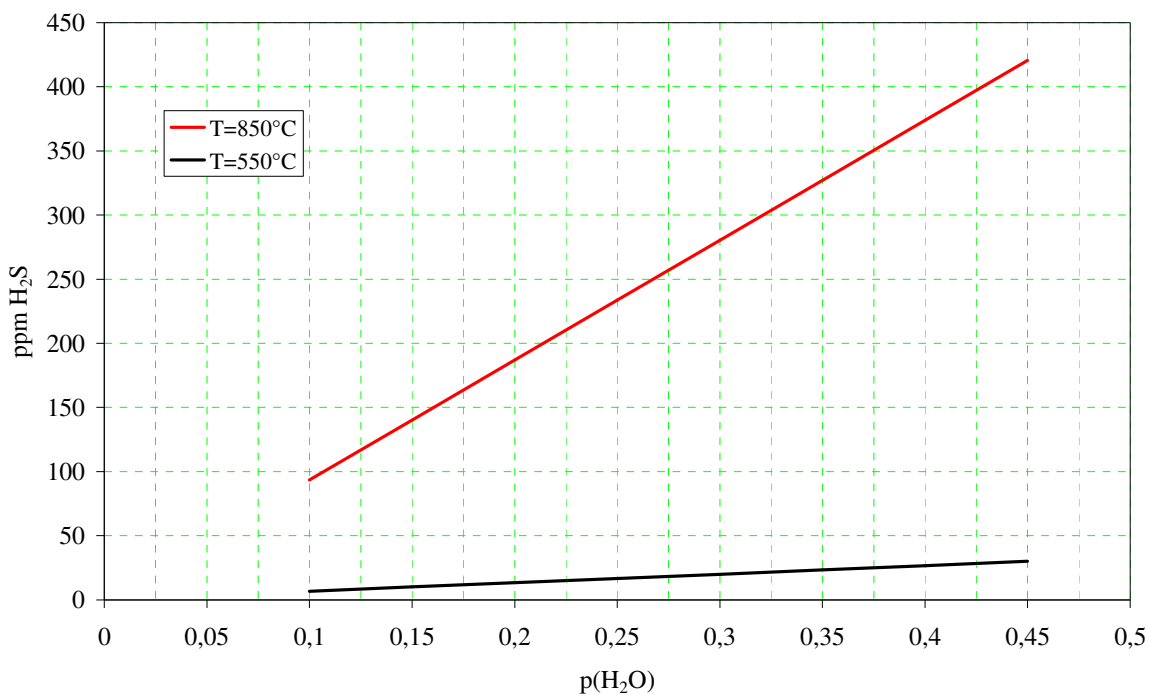


Figura 2: Concentrazione di H₂S ottenibile per assorbimento su CaO a due diversi livelli di temperatura T=850°C e T=550°C

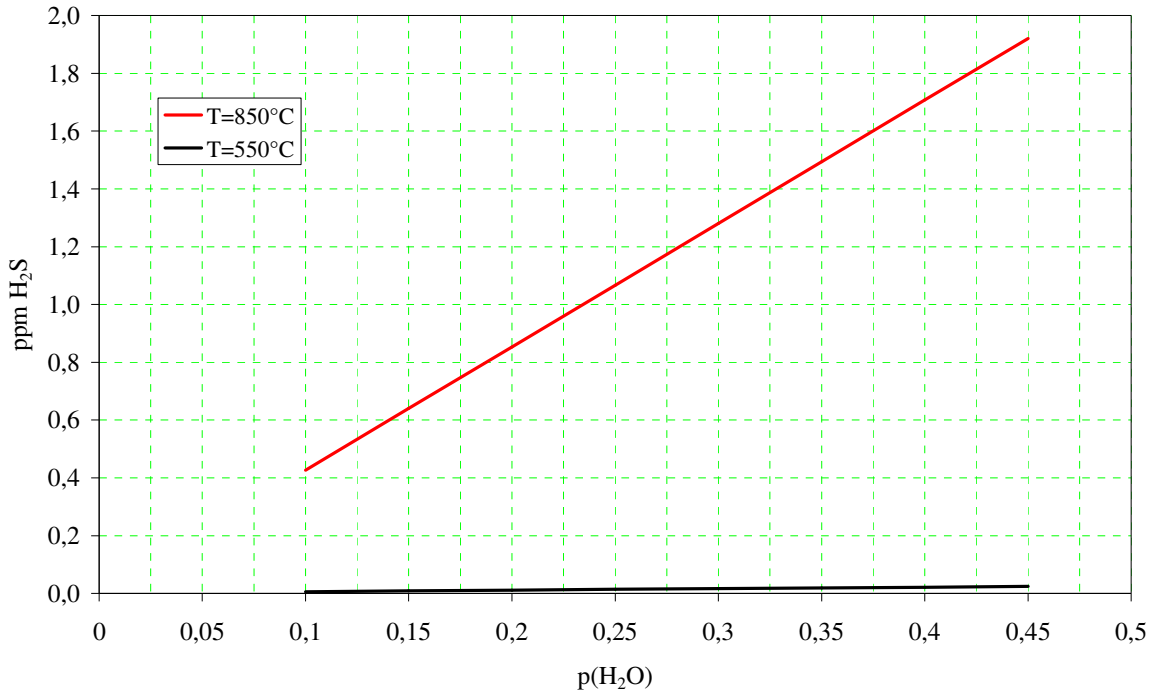
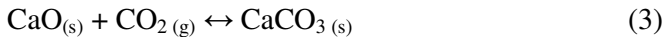


Figura 3: Concentrazione di H₂S ottenibile per assorbimento su CuO a due diversi livelli di temperatura T=850°C e T=550°C

Va infine considerato che la concentrazione di CO₂ nel syngas dell'impianto Joule potrebbe essere dell'ordine del 25 % in volume, con la possibilità di ulteriore consumo del CaO secondo la reazione di carbonatazione [7], favorita al crescere della pressione:



Alcuni dati sperimentali ottenuti durante il progetto Joule con il reattore di desolfurazione ad ossido di calcio progettato e fornito da Ansaldo Ricerche srl, mostrano il permanere di una quantità residua di H₂S dell'ordine di 40 ppm (Tabella 2), in sostanziale accordo con i limiti termodinamici (Figura 2).

Tabella 2: Performance della sezione di de-acidificazione dell'impianto Joule

T _{in} [°C]	508
T _{out} [°C]	476
CaO [kg/h]	0.57
Ca/(Cl+S) [molar]	4.3
H ₂ S _{in} [ppmv]	250
HCl _{in} [ppmv]	105
H ₂ S _{out} [ppmv]	40
HCl _{out} [ppmv]	36
SR [%]	84
CIR [%]	66

Il processo di carbonatazione porta ad una diminuzione della capacità del sorbente, mentre la performance di sostanze sorbenti a base di CuO è dovuta ad un diverso meccanismo di assorbimento. Tuttavia, il CuO è ridotto a Cu dalla concentrazione di H₂ del syngas e, al fine di ottimizzare la purezza del gas, andrebbe investigato l'effetto della concentrazione di H₂ e la temperatura di processo.

I risultati dei calcoli di equilibrio mostrano che CuO potrebbe essere un sorbente adatto per la rimozione di H₂S, mentre l'azione di desolfurazione del CaO viene limitata a causa dell'alta concentrazione di H₂O e della concentrazione di CO₂ nel syngas.

I lavori sperimentali condotti in condizioni reali per la rimozione di H₂S o con gas di carbone simulato hanno portato alla conclusione che la composizione del gas non ha una grande influenza sulle prestazioni di desolfurazione, ad eccezione di un livello minimo residuo di H₂S. L'equilibrio termodinamico è peggiore nel caso siano presenti CO, CO₂, H₂O [8]. Con il CeO₂, la presenza di H₂O non ha un impatto negativo [9], e questo sembra essere vero anche con sorbenti CuO-Al₂O₃ [10]. Pertanto, secondo la letteratura, sembra che l'ossido di rame sia una scelta eccellente se è integrato in una struttura che diminuisce la sua riducibilità in Cu o se l'ossido di rame è disperso in un supporto come CeO₂.

Altri elementi nocivi come alcali e metalli pesanti sono la causa di incrostazioni e corrosione da condensa. Gli allumino-silicati hanno dimostrato la capacità di ridurre la concentrazione di alcali al livello di ppb, alle condizioni della gassificazione [11]. Inoltre, gli alluminosilicati ricchi di allumina rimuovono cloro [11] e metalli pesanti come zinco [12].

2.- Prove sperimentali

Il syngas prodotto dal processo di gassificazione delle biomasse deve essere purificato dai contaminanti, come l'H₂S, che possono causare fenomeni di corrosione e disattivare il catalizzatore richiesto per convertire i tar, impedendo di recuperarne il contenuto energetico in forma di H₂ e CO. Per questo motivo, la ricerca scientifica in questo settore deve essere indirizzata allo studio di nuove tecnologie di pulizia del gas "a caldo". Partendo da un reattore in scala di laboratorio, ma utilizzando condizioni quanto più simili a quelle di un gassificatore reale (il gassificatore di Guessing, Austria, rappresenta in questo senso il riferimento maggiormente invocato in letteratura e di interesse in questo studio, dato l'analogo disegno del gassificatore presente nell'impianto Joule del centro di ricerca Trisaia), la tematica della rimozione di H₂S è stata affrontata anche da un punto di vista sperimentale.

Partendo dai presupposti termodinamici della prima parte di questa relazione, sono state effettuate alcune prove sperimentali per la rimozione di acido solfidrico (H₂S) da un gas di sintesi. È stata determinata sperimentalmente l'efficienza di assorbimento di alcuni materiali, in un reattore a letto fisso in scala di laboratorio. I test dimostrano come alcuni sorbenti a base di bario riducano in modo efficiente i livelli di acido solfidrico a temperature maggiori di 760°C.

In Tabella 3 viene mostrata la composizione del syngas e le condizioni operative del gassificatore di Guessing. Per quanto riguarda i livelli di H₂S richiesti per l'utilizzo di tale gas, si è scelto come riferimento le condizioni richieste da una SOFC, che consistono in appena 1 ppmv di H₂S.

Components	Amount [vol-%]
H ₂	36
CO	25
H ₂ O	17
CO ₂	11
Hydrocarbons	7
N ₂	4
Conditions of Güssing gasifier:	
Pressure	1 bar
Temperature	800-900 °C

Tabella 3: Composizione del gas prodotto e condizioni operative utilizzate nell'impianto di Guessing [13]

L'acido solfidrico (H₂S) è la specie contenente zolfo più rilevante in un processo di gassificazione delle biomasse [14]. Il meccanismo di assorbimento di H₂S, che avviene a temperature ben note [15,16], è schematizzato nelle reazioni (1a) e (1b):



Nei processi di abbattimento tradizionali (a temperature inferiori a quella di gassificazione) le concentrazioni di H₂S raggiungibili nel syngas variano da circa 1 ppmv per il sistema Cu/CuO, a 15 ppmv per CaO [17]. Tuttavia, in studi di laboratorio presenti in letteratura si sono spesso utilizzati gas di sintesi diluiti con azoto o elio [18-29]; inoltre il contenuto di vapore acqueo influenza gli equilibri termodinamici delle reazioni di cattura dell'H₂S [30,31]. Questi parametri devono essere

presi in considerazione se si vuole effettuare uno studio sull'assorbimento di H₂S in condizioni reali, per prevedere il grado di purezza raggiungibile in condizioni simili a quelle del gassificatore di Guessing.

I materiali scelti per l'assorbimento di H₂S, le cui caratteristiche chimico-fisiche sono schematizzate in Tabella 4, sono i seguenti: sorbenti a base di ossido di calcio (*sorbacal*, *slag lime*, *n.o. zeolite Ca*), e sorbenti a base di rame (*Cu-olivine*).

	<i>n.o. zeolite Ca</i>	<i>slag lime</i>	<i>sorbacal</i>	<i>Cu-olivine</i>	<i>CaBa</i>
Al ₂ O ₃	13.22	22.1	0.15	-	-
SiO ₂	54.21	8.57	0.54	41.92	-
Fe ₂ O ₃	3.00	7.72	0.17	-	-
K ₂ O	1.69	0.10	0.03	-	-
Na ₂ O	1.48	0.09	0.04	-	-
CaO	6.44	44.35	98.07	-	76.71
MgO	1.26	7.63	0.75	50.58	-
CuO	-	-	-	8.89	-
BaO	-	-	-	-	23.29
as	14	1.2	2.6	<0.1	<0.1

Tabella 4: Analisi elementare (% in peso) e area superficiale (as) in m²/g dei sorbenti per H₂S

Tenuto conto dei problemi legati al sisma del 6 aprile che hanno limitato la funzionalità del nostro laboratorio, questa parte sperimentale è stata svolta nell'ambito della Tesi di Laurea della studentessa Angela Tamburro, del Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica dell'Università dell'Aquila (relatore Prof. P.U. Foscolo), con la collaborazione dell'istituto *Forschungszentrum Jülich*. Si presenta qui una sintesi dei risultati ottenuti nella suddetta Tesi di Laurea, dove detti risultati sono descritti in modo ampio.

Gli esperimenti di assorbimento sono stati condotti in un letto impaccato a pressione atmosferica. L'apparato sperimentale consiste di un tubo cilindrico di α-allumina (diametro: 25 mm) riscaldato elettricamente attraverso cinque diverse zone di riscaldamento (Figura 4).

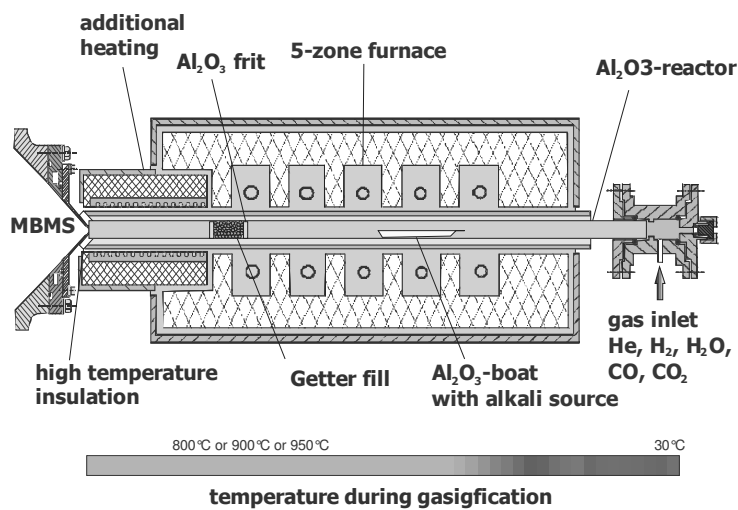


Figura 4: Apparato sperimentale per i test di assorbimento di H₂S

Essendo l'assorbimento di H₂S influenzato dai diversi componenti del syngas, è stata utilizzata la composizione del gassificatore di Guessing (Tabella 3).

Una portata di gas di 4 l/min (s.t.p.) è stata inviata ad un letto di adsorbente contenente circa 25 g di materiale, per una lunghezza di circa 50 mm. Le dimensioni della particelle del letto sono state scelte nel range 2-4 mm. La temperatura è stata fatta variare tra 700 e 900°C. Per determinare la composizione del gas uscente dal letto adsorbente, è stato utilizzato uno spettrometro di massa a fascio molecolare (*molecular beam mass spectrometer, MBMS*).

Per l'analisi dei gas a temperature fino a 1500°C, la tecnica MBMS rappresenta un metodo di misura molto adatto. Attraverso una piccola apertura (0.3 mm di diametro) i gas ad alta temperatura subiscono un'espansione in condizioni di non-equilibrio, a causa della caduta di pressione, con conseguente formazione di un fascio molecolare (il *molecular beam*): questo permette alle specie reattive di rimanere in fase gas a temperature al disotto del loro punto di condensazione per periodi molto lunghi rispetto alle velocità di reazione in gioco. Il funzionamento del sistema di analisi MBMS è stato precedentemente descritto in letteratura [32].

I risultati dei test di assorbimento sono mostrati in Figura 5.

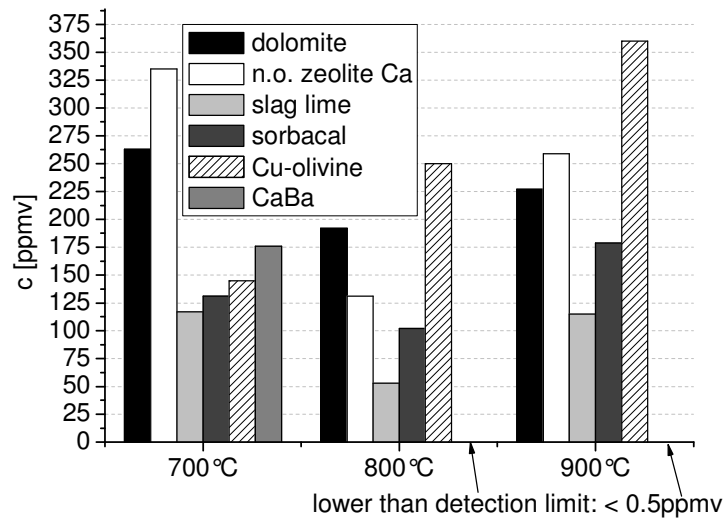


Figura 5: Concentrazione di H₂S in uscita dal letto sorbente

È chiaro che i materiali sorbenti a base di calcio e di rame, utilizzati nei processi tradizionali di desolfurazione, non sono raccomandati per ridurre la concentrazione di H₂S al di sotto di 1 ppmv tra 700 e 900°C, cioè alle condizioni della gassificazione. La riduzione di H₂S ottenuta con i sorbenti a base di calcio è risultata migliore di quella raggiunta dai sorbenti a base di rame nel range di temperatura 800-900°C. Inoltre, i risultati mostrano che la composizione del sorbente influenza notevolmente le performance di assorbimento. Il campione *slag lime*, dove l'ossido di calcio è affiancato da diversi altri ossidi, raggiunge la migliore riduzione in concentrazione di H₂S (meno di 50 ppmv) rispetto a differenti sorbenti costituiti da solo ossido di calcio.

Tuttavia, per raggiungere i requisiti di 1 ppmv richiesti dall'uso di una SOFC in uscita al gassificatore, è stato sviluppato un nuovo sorbente a base di ossido di bario, stabilizzato attraverso l'uso di ossidi di calcio. Infatti, il diagramma di fase del sistema CaO-BaO mostra una certa solubilità dei due composti a temperature al di sotto di 1200°C (Figura 6). Il nuovo sorbente *CaBa* è

stato quindi preparato attraverso una miscela 10% BaCO₃ e 90% CaCO₃, su base molare, e calcinato a 1600°C in aria, per 10 h.

Con riferimento alla Figura 5, il sorbente *CaBa* raggiunge concentrazioni di H₂S al di sotto di 0.5 ppmv nell'intervallo di temperatura 800-900°C. L'effetto stabilizzante è stato confermato da un'analisi di diffrazione ai raggi X (XRD). La Figura 7 mostra la comparsa di una fase BaS che è instabile nelle condizioni utilizzate per i test: ciò rende possibile pensare a una successiva rigenerazione del sorbente.

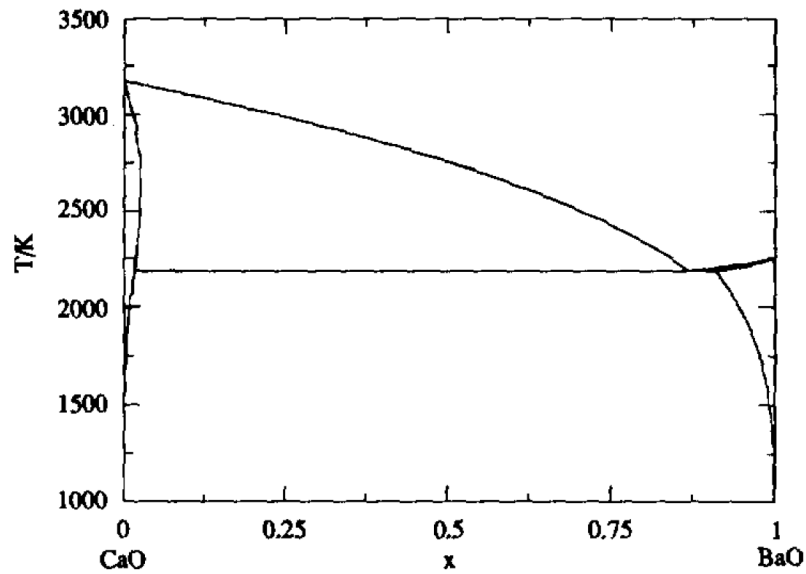


Figura 6: Diagramma di fase del sistema CaO-BaO [33]

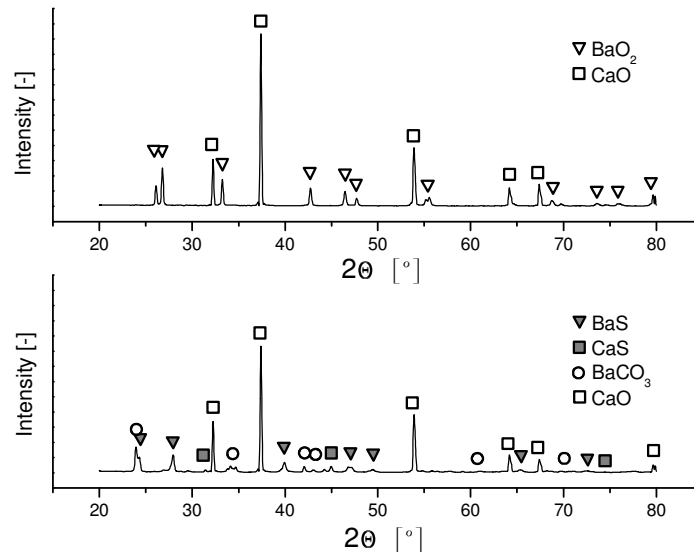


Figura 7: Analisi XRD del materiale assorbente *CaBa* prima e dopo il test di assorbimento di H₂S

Questi dati dimostrano che la rimozione di acido solfidrico non è cineticamente limitata in condizioni in cui il valore di *gas hourly space velocity* (GHSV) risulta di circa 9800 h⁻¹.

Conclusioni

Per verificare la fattibilità della pulizia “a caldo” di un gas in condizioni simili a quelle di un gassificatore reale (l’impianto di Guessing, Austria) sono stati effettuati test di assorbimento usando diversi materiali assorbenti.

Il campione *slag lime*, il più convenzionale e utilizzato tra i materiali assorbenti per l’H₂S, ne riduce la concentrazione fino a 50 ppmv a 800°C.

In questo lavoro sperimentale, svolto principalmente nei laboratori del *Forschungszentrum Jülich* attraverso una tesi in cotutela, è stato sviluppato un nuovo ed efficiente materiale sorbente a base di ossido di bario stabilizzato da ossido di calcio. Sono state raggiunte concentrazioni di H₂S inferiori a 1 ppmv a temperature maggiori di 760°C, senza limitazioni di tipo cinetico nelle condizioni adottate (*GHSV*: 9800 h⁻¹), raggiungendo quindi l’obiettivo di compatibilità con i materiali catalitici di una MCFC o SOFC posta a valle del gassificatore.

Riferimenti bibliografici

- [1] De Diego L.F., A. Abad, F. Garzia-Labiano, J. Adanez, P. Gayan, Simultaneous calcination and sulphidation of calcium-based sorbents, *Industrial and Engineering and Chemistry Research*, 42 (2004) 3261–3269.
- [2] Hu Y., M. Watanabe, C. Aida, M. Horio, Capture of H₂S by limestone under calcination conditions in a high-pressure fluidized-bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 1854-1863
- [3] Ciccoli R., Cigolotti V., Lo Presti R., Massi E., McPhail S.J., Monteleone G., Moreno A., Naticchioni V., Paoletti C., Simonetti E. and Zaza F. Molten carbonate fuel cells fed with biogas: Combating H₂S, *Waste Management*, Volume 30, Issue 6, June 2010, Pages 1018-1024 Available online 7 March 2010.
- [4] Watanabe Y.M., Aida Y.C., Horio Y.M., Hu Y.Y. Capture of H₂S by limestone under calcination conditions in a high-pressure fluidized-bed reactor. *Chemical engineering science* 2006;61:1854-63.
- [5] Sun P., Grace J.R., Lim C.J., Anthony E.J. Co-capture of H₂S and CO₂ in a Pressurized-Gasifier-Based Process. *Energy & Fuels* 2007;21:836-44.
- [6] Abad A., Adanez J., Garcia-Labiano F., de Diego L.F, Gayan P. Hot Coal-Gas Desulfurization with Calcium-Based Sorbents in a Pressurized Moving-Bed Reactor. *Energy & Fuels* 2004;18:1543-54.
- [7] Stanmore B.R., Gilot P. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1707– 1743
- [8] Elseviers W.F., H. Verelst, Transition metal oxides for hot gas desulphurisation, *Fuel*, 78 (1999) 601-612.
- [9] Zeng Y., S. Kaytakoglu, D.P. Harrison, Reduced cerium oxide as an efficient and durable high temperature desulfurization sorbent, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 4893.
- [10] Patrick V., G.R. Gavalas, M. Flytzani-Stephanopoulos, K. Jothimurugesen, High-temperature sulfidation-regeneration of CuO-Al₂O₃ sorbents, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28 (1989) 231.
- [11] Wolf K.J., M. Müller, K. Hilpert, L. Singheiser, Alkali sorption in second-generation pressurized fluidized-bed combustion, *Energy Fuels*, 18 (2004) 1841-1850.
- [12] Diaz-Somoano M., M.R. Martinez-Tarazona, Retention of zinc compounds in solid sorbents during hot gas cleaning processes, *Energy Fuels*, 19 (2005) 442-446.
- [13] Zuberbühler U, Specht M, Bandi A, editors. Gasification of Biomass - An Overview on Available Technologies. Proceedings of the 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels; 2005 August 29 - 31; Birkenfeld.
- [14] Jazbec M, Sendt K, Haynes BS. Kinetic and thermodynamic analysis of the fate of sulphur compounds in gasification products. *Fuel* 2004;83:2133-8.
- [15] Westmoreland PR, Harrison DP. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases. *Environ. Sci. Technol.* 1976;10:659-61.

- [16] Yumura EM, Furimsky EE. SOLID ADSORBENTS FOR REMOVAL OF HYDROGEN-SULFIDE FROM HOT GAS. *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie* 1986;39:163-72.
- [17] Kottinen J, Mojatahedi W. Gasifier gas desulphurisation at high temperature and pressure. *Kemia-Kemi* 1993;20:52-6.
- [18] Gasper-Galvin LL, Atimtay AT, Gupta RP. Zeolite-supported metal oxide sorbents for hot-gas desulfurization. *Industrial & engineering chemistry research* 1998;37:4157-66.
- [19] de Diego LF, Garcia-Labiano F, Adánez J, Palacios J. Factors Affecting the H₂S Reaction with Noncalcined Limestones and Half-Calcined Dolomites. *Energy Fuels* 1999;13:146-53.
- [20] Garcia-Labiano JF, de Diego JL, Fierro JV, Adanez JJ. Utilization of calcium acetate and calcium magnesium acetate for H₂S removal in coal gas cleaning at high temperatures. *Energy & fuels* 1999;13:440-8.
- [21] Katalambula H, Bawagan A, Takeda S. Mineral attachment to calcium-based sorbent particles during in situ desulfurization in coal gasification processes. *Fuel Processing Technology* 2001;73:75-93.
- [22] Constant TK, Doraiswamy TL, Wheelock TT, Akiti TT. Development of an advanced calcium-based sorbent for desulfurizing hot coal gas. *Advances in environmental research* 2001;5:31-8.
- [23] Katalambula H, Escallon MM, Takeda S. Influence of Ca-based sorbent particle size on the occurrence of solid-solid reactions during in-situ desulfurization of the coal-derived gas. *Energy & Fuels* 2001;15:317-23.
- [24] Hartman M, Trnka O, Svoboda K, Vesely V. Thermal dissociation and H₂S reactivity of Czech limestones. *Chemical Papers-Chemicke Zvesti* 2003;57:309-16.
- [25] Sotirchos SV, Smith AR. Performance of porous CaO obtained from the decomposition of calcium-enriched bio-oil as sorbent for SO₂ and H₂S removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004;43:1340-8.
- [26] Álvarez-Rodríguez R, Clemente-Jul C. Hot gas desulphurisation with dolomite sorbent in coal gasification. *Fuel* 2008;87:3513-21.
- [27] Hartman M, Svoboda K, Trnka O, Cermak J. Reaction between hydrogen sulfide and limestone calcines. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002;41:2392-8.
- [28] Arvanitidis C, Zachariadis D, Vamvuka D. Flue gas desulfurization at high temperatures: A review. *Environmental engineering science* 2004;21:525-47.
- [29] Shigeyuki U, Kobayashi T, Kojima T. Desulfurization behavior of Ca-based absorbents under periodically changing condition between reducing and oxidizing atmosphere. *Energy conversion and management* 2001;42:2029.
- [30] Towler LG, Lynn LS, Fenouil LL. Removal Of H₂S From Coal-Gas Using Limestone - Kinetic Considerations. *Industrial & engineering chemistry research* 1994;33:265-72.
- [31] Lynn LS, Fenouil LL. Kinetic and structural studies of calcium-based sorbents for high-temperature coal-gas desulfurization. *Fuel science & technology international* 1996;14:537-57.
- [32] Kantrowitz A, Grey J. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical. *Review of Scientific Instruments* 1951;22:328-32.
- [33] van der Kemp WJM, Blok JG, van der Linde PR, Oonk HAJ, Schuijff A, Verdonk ML. Binary alkaline earth oxide mixtures: Estimation of the excess thermodynamic properties and calculation of the phase diagrams. *Calphad* 1994;18:255-67.


Rapporto tecnico

Alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi con gassificatori di biomasse: analisi dei sistemi di clean up del gas e accoppiamento di un gassificatore di tecnologia nazionale con uno stack di celle

Allegato 4

Progettazione esecutiva Impianto integrato Hydrosyn/MCFC
per la produzione di 125kWe

A. Molino - G. Fiorenza

 Agencia Nazionale per le nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile		Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico-ENEA 2009-2010			Pagine: <i>Number of pages:</i> 17		
Unità: <i>Unit:</i> UTTRI		Classificazione: <i>Classification:</i> Bozza			Distribuzione: <i>Class:</i> R		
Area: PRODUZIONE E FONTI RINNOVABILI <i>Project:</i> Gruppo Tematico: PROGETTI INTERNAZIONALI: NUCLEARE, IDROGENO E CELLE A COMBUSTIBILE					Parole chiave: <i>Keywords:</i> Biomasse, gassificazione, idrogeno, cella a combustibile a carbonati fusi		
Tema di ricerca: <i>Work package:</i> 5.2.5.11 – Sviluppo di Tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con l'utilizzo di biogas e biomasse							
Titolo: <i>Title:</i> Allegato 4: Progettazione esecutiva Impianto integrato Hydrosyn/MCFC per la produzione di 125kWe Sigla di identificazione: <i>Document no.:</i> Piano annuale di realizzazione II annualità Autori: <i>Authors:</i>							
Abstract:							
0	Report	10.09.2010	A. Molino G. Fiorenza	23.09.2010	G. Braccio	24.09.2010	G. Braccio
Rev. <i>Rev.</i>	Descrizione <i>Description</i>	Data <i>Date</i>	Redazione <i>Prepared by</i>	Data <i>Date</i>	Convalida <i>Checked by</i>	Data <i>Date</i>	Approvazione <i>Approved by</i>

INDICE

1. Generalità impianto a celle a combustibile a carbonati fusi alimentato mediante syngas ottenuto da gassificazione di biomasse.....	3
2. Impianto speciale di miscelazione catodico-anodico.....	6
2.1 Linea aria.....	8
2.2 Linea Azoto.....	9
2.3 Linea Anidride Carbonica.....	10
2.4 Linea Idrogeno.....	11
2.5 Linee miscelate di uscita dal Rack di miscelazione.....	12
3 Piping meccanico impianto MCFC alimentato da syngas.....	13
4 Allegati.....	15
4.1 Allegato 1: Analisi delle sollecitazioni termiche corrente Anodica.....	16
4.2 Allegato 2: Analisi delle sollecitazioni termiche corrente Catodica.....	17

1. Generalità impianto a celle a combustibile a carbonati fusi alimentato mediante syngas ottenuto da gassificazione di biomasse

Nell'ambito del Piano annuale di realizzazione 2009 dell'Accordo di Programma MSE-ENEA sulla ricerca di sistema elettrico, finalizzate alla possibilità di accoppiamento della MCFC con l'impianto di gassificazione, si è proposto lo sviluppo di una tecnologia basata sull'accoppiamento del gassificatore Hydrosyn con l'impianto cella a combustibile a carbonati fusi.

Il progetto Hydrosyn, tecnologia nata in ENEA, sulla base di prove sperimentali effettuate sull'impianto, ha permesso l'attuazione di interventi migliorativi che hanno portato alla forma attuale del reattore, brevettata nel 2008 dall'ENEA insieme con l'Università dell'Aquila. L'accoppiamento di tale impianto con la cella a combustibile a carbonati fusi da 125kWel in realizzazione nel C.R. ENEA Trisaia permetterebbe di avere una tecnologia tutta italiana per la trasformazione delle biomasse ed il suo utilizzo al fine della produzione di energia elettrica.

Di seguito si riporta il rendering dell'impianto integrato comprensivo di tutti i macrocomponenti necessari per l'esercizio dell'impianto integrato:

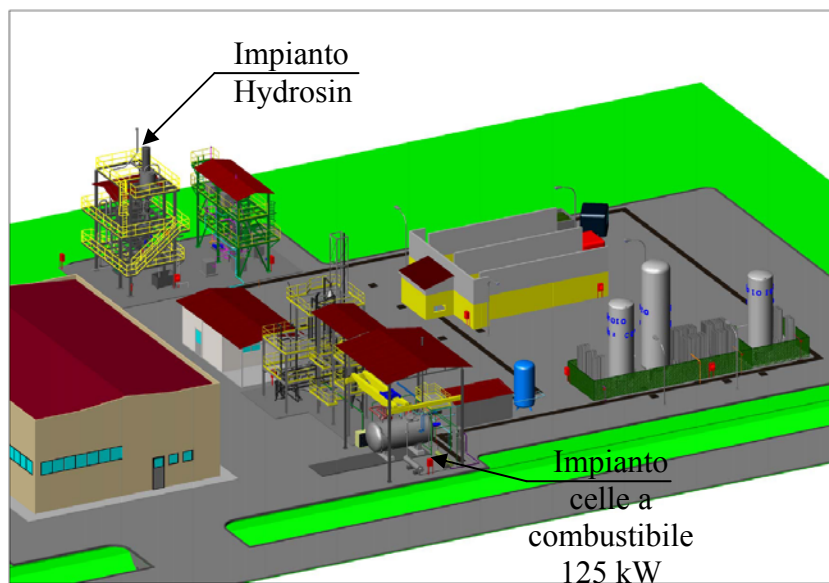


Figura 16: Rendering dell'impianto con celle a carbonati fusi

La cella a combustibile oggetto dello studio è stata prodotta dalla Ansaldo Fuel Cell, è del tipo a carbonati fusi con una potenza nominale di 125 kW. In particolare sono previste due distinte aree per i gas tecnici utilizzati nel processo: in una prima area è inserito un impianto di stoccaggio e vaporizzazione di azoto, anidride carbonica ed ossigeno, mentre in una seconda area è realizzato un bunker per lo stoccaggio di idrogeno in bombole con relativa unità di decompressione. Inoltre, sarà

prevista la possibilità di alimentare monossido di carbonio attraverso apposite bombole, nel caso si voglia esercire la cella a combustibile con un biogas simulato di composizione uguale a quella tipica del gas prodotto dal processo di gassificazione.

Il gassificatore a letto fluido utilizza una miscela di ossigeno-vapore che serve sia per la fluidizzazione del letto sia per la gassificazione. La portata nominale di biomassa (su base umida) è all'incirca pari a 220 kg/h; quella di gas combustibile prodotto è pari a 380 Nm³/h in condizioni di processo (T=850°C e P atmosferica, a meno dei ΔP). La miscela di syngas, grazie alla particolare geometria della sezione di fluidizzazione costituita da un corpo centrale suddiviso in due camere comunicanti, in virtù della diversa fluidizzazione imposta, inizia a circolare insieme al materiale costituente il letto (sabbia o olivina). Ciò favorisce lo scambio termico e quindi l'instaurarsi di una temperatura uniforme nel reattore, aumentando l'efficienza di gassificazione e dei contenuti in TAR.

Il syngas in uscita dal gassificatore Hydrosin a temperatura di circa 600-650°C subisce un processo di clean-up, la cui funzione è, da un lato di neutralizzare le sostanze acide formatesi nel processo di gassificazione a causa dell'ambiente riducente e della presenza di cloro e zolfo nella biomassa di partenza, quali l'acido solfidrico e l'acido cloridrico, e di abbattere il particolato presente nella corrente gassosa allo scopo di renderla idonea come corrente anodica da alimentare alla cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC), dall'altro, di evitare trascinamenti di tar che si formano durante l'intero processo.

Il syngas che lascia il gassificatore ad 850°C, contiene mediamente acido solfidrico e cloridrico con una concentrazione media di 250 e 100ppm rispettivamente viene, in primo luogo è raffreddato a 600°C ed è alimentato alla sezione di declorazione; per far ciò si utilizza ossido di calce, CaO con una dimensione media delle particelle di 40µm ed una temperatura compresa tra i 525°C e 620°C e pressioni tra i 100-200mbar.

La declorazione è stata effettuata usando della calce (CaO), ottenuta tramite calcinazione di calcare (CaCO₃), con le seguenti caratteristiche:

Lime characteristic	
density(Kg/dm ³)	3,35
proximate chemical composition	
CaO(%w)	90min
CO ₂ (%w)	3,5max
SiO ₂ (%w)	0,05max
S(%w)	0,05max
H ₂ O(%w)	1max
MgO(%w)	1,5max
Size(µm)	50-100

Tabella 1: Caratteristiche chimico-fisiche del materiale utilizzato per la dechlorosolfurazione

La portata alimentata di calce alimentata è stata di 0,63Kg/h (0,57Kg/h di CaO) ed il rapporto molare sorbente/acido(Ca/(Cl+S)) è stato di circa 4,3.

Di seguito si riporta la tabella relativa all' efficienza di rimozione dello zolfo (SR) e all'efficienza di rimozione del cloro (CR) determinate con la variazione delle concentrazioni tra l'ingresso e l'uscita dello stadio:

Tindech.(°C)	508
Toutdech.(°C)	476
CaO(Kg/h)	0,57
H ₂ S(ppmv)	40
HCl(ppmv)	36
SR%	84
CR%	66

Tabella 2: Efficienza di rimozione delle specie acide presenti nel syngas

A valle della fase di desolfurazione e declorazione vi è la fase di abbattimento del particolato che avviene mediante un ciclone al fine di raccogliere le particelle aerodisperse sfruttando la loro forza di inerzia. Mediante questo sistema si riesce a raggiungere efficienze di rimozione quasi totali del particolato.

Il gas così ottenuto viene raffreddato a temperatura ambiente in maniera da evitare che gli eventuali tars residui inficino la funzionalità della cella a combustibile.

Lo stadio successivo è la compressione e la polmonazione del syngas che sarà poi alimentato alla cella a combustibile. Il gas in uscita dal serbatoio di accumulo può essere opportunamente miscelato con i gas tecnici(idrogeno, anidride carbonica, azoto e monossido di carbonio) al fine di poter realizzare una miscela di syngas maggiormente performante o, in alternativa, lo stesso gruppo speciale di miscelazione avrà la funzione miscelare correnti di gas combustibile alimentabili all'impianto a celle a combustibile a carbonati fusi in diversi range di composizione al fine di valutare il comportamento della cella in diverse condizioni di alimentazione.

Il presente documento si propone per la descrizione delle principali linee guida adottate per il dimensionamento delle principali interconnessioni tra la cella a combustibile a carbonati fusi ed il gassificatore Hydrosin.

2. Impianto speciale di miscelazione catodico-anodico

Il dimensionamento del gruppo speciale di miscelazione è stato realizzato sulla base delle esigenze di processo per testare diverse composizioni di gas simulato in ingresso alla cella.

Gli standard progettuali e di conformità seguiti, congiuntamente alla Rivoira sono stati:

- Standard ISO EN1024
- 94/9/CE Atex
- 97/23/CE PED

Di seguito si riporta il layout del sistema di miscelazione e la descrizione dei principali macrocomponenti di cui è costituito:

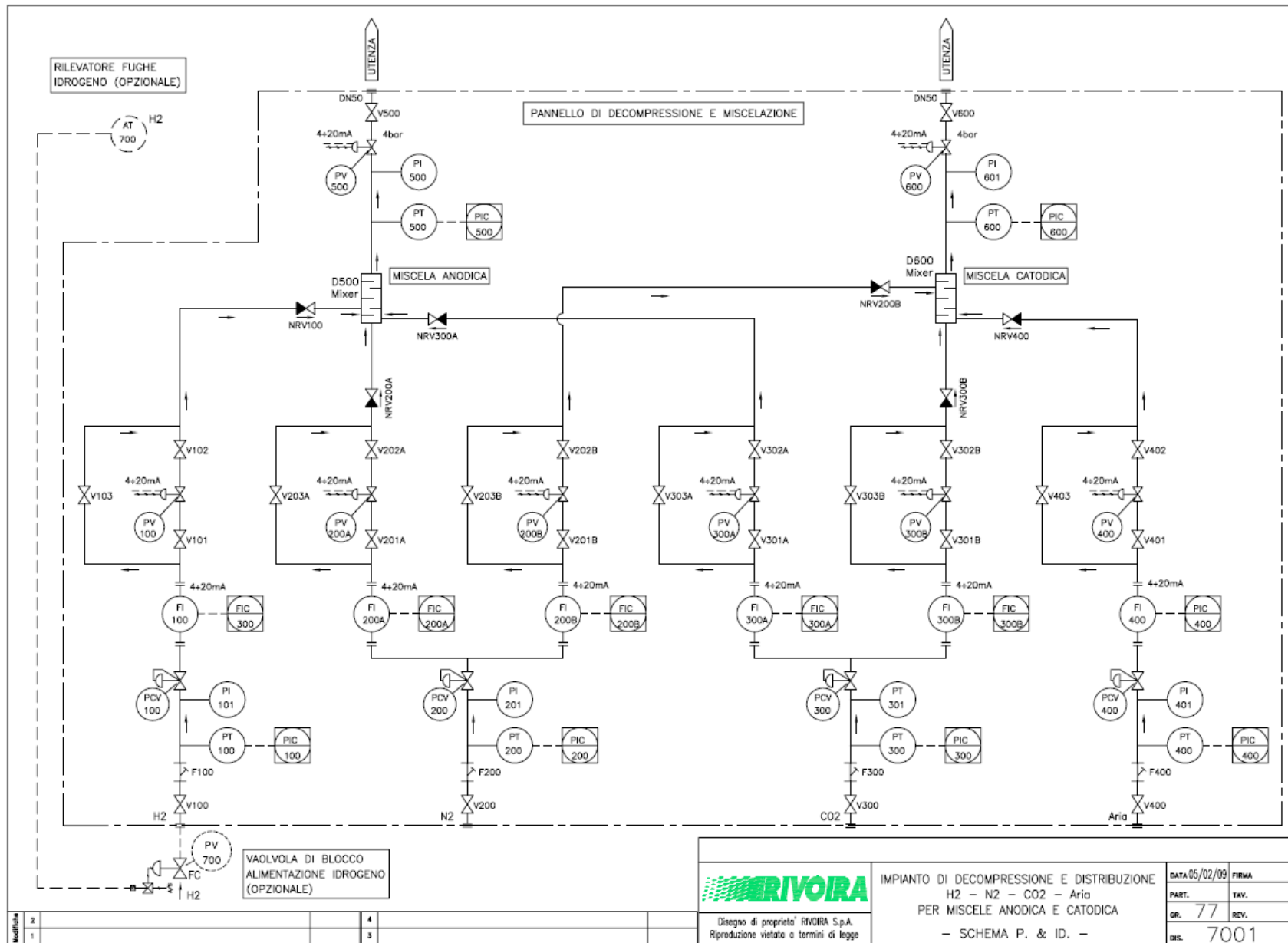


Figura 2: Layout gruppo Speciale di Miscelazione



Disegno di proprietà RIVOIRA S.p.A.
Riproduzione vietata o termini di legge

IMPIANTO DI DECOMPRESIONE E DISTRIBUZIONE
H2 - N2 - CO2 - Aria
PER MISCELE ANODICA E CATTODICA
- SCHEMA P. & ID. -

DATA 05/02/09	FIRMA
PART. 77	TAV.
GR. 77	REV.
DIS. 7001	

2				4
1				3

2.1 Linea aria

La linea aria proviene direttamente dal serbatoio d'accumulo, direttamente collegato al compressore. La pressione di ingresso al pannello di miscelazione sarà pari a 8-10 bar per poi ridursi ulteriormente nel rack di miscelazione fino all'ottenimento della pressione di esercizio richiesta dalla cella.

Di seguito si riportano i componenti posti lungo la linea Aria:

- Valvola di intercettazione a sfera in ingresso, tipo Wafer DN50 PN25 esecuzione acc. carbonio trattato;
- Manometro inox indicante la pressione di ingresso diam 63 mm scala 0-25 bar completo di valvola di esclusione;
- Filtro a Y DN 2", connessioni frangiate DN50, corpo in bronzo, elemento a maglia inox 100 mesh;
- Regolatore di pressione tipo R128C2, con pressione in uscita regolabile fino a 6 bar da rid. pilota a reliving con regolazione a portata nulla, portata oltre 1000 NMc/h, completo di manometri indicanti la pressione di entrata e di uscita, corpo L.L;
- Misuratore volumetrico di portata tipo "ROTA YOKOGAWA", campo 95-950 NMc/h, precisione cl.1,6,%, connessioni frangiate inox DN 50 PN 40;
- Valvola di regolazione manuale tipo Burkert diam 2" a otturatore conico e a sede inclinata per una perfetta regolazione compreso indicatore contagiri, corpo inox;
- Valvola unidirezionale di non ritorno DN 50 a bassa perdita di carico, esecuzione Wafer

2.2 Linea Azoto

La linea azoto proviene dal serbatoio di stoccaggio dell'azoto liquido di capacità complessiva pari a 40.000l. La pressione di ingresso al pannello di miscelazione sarà pari a 8-10 bar per poi ridursi ulteriormente nel rack di miscelazione fino all'ottenimento della pressione di esercizio richiesta dalla cella.

Di seguito si riportano i componenti posti lungo la linea Azoto:

- Valvola di intercettazione a sfera in ingresso, tipo Wafer DN40 PN25 esecuzione acc. carbonio trattato;
- Manometro indicante la pressione di ingresso diam 63 mm scala 0-25 bar completo di valvola di esclusione;
- Filtro a Y DN 1.1/2", connessioni frangiate, corpo in bronzo, elemento a maglia inox 100 mesh;
- Valvola unidirezionale di non ritorno DN 40 a bassa perdita di carico, esecuzione Wafer;
- Regolatore di pressione tipo R130C2, con pressione in uscita regolabile fino a 6 bar da rid. Pilota con reliving, connessioni diam. 1.1/2", portata oltre 500 NMc/h, completo di manometro indicante la pressione di uscita, corpo in L.L. ;
- 2 Misuratori volumetrici di portata tipo "ROTA YOKOGAWA", rispettivamente con campo 45-450 e 11-110 NMc/h, precisione cl.1,6%, connessioni frangiate inox PN 40;
- 2 Valvole di regolazione manuale tipo Burkert a otturatore conico e a sede inclinata per una perfetta regolazione compreso indicatore contagiri, corpo inox;
- 2 Valvole unidirezionali di non ritorno a bassa perdita di carico

2.3 Linea Anidride Carbonica

La linea azoto proviene dal serbatoio di stoccaggio dell'anidride carbonica liquida di capacità complessiva pari a 20.000l. La pressione di ingresso al pannello di miscelazione sarà pari a 8-10 bar per poi ridursi ulteriormente nel rack di miscelazione fino all'ottenimento della pressione di esercizio richiesta dalla cella.

Di seguito si riportano i componenti posti lungo la Anidride Carbonica:

- Valvola di intercettazione a sfera in ingresso, tipo Wafer DN25 PN25 esecuzione acc. carbonio trattato;
- Manometro indicante la pressione di ingresso diam 63 mm scala 0-25 bar completo di valvola di esclusione;
- Filtro a Y DN 1", connessioni flangiate, corpo in bronzo, elemento a maglia inox 100 mesh;
- Regolatore di pressione tipo R123C2, con pressione in uscita regolabile fino a 6 bar da rid. pilota con reliving, diam. 1", portata oltre 100 NMc/h, completo di manometro indicante la pressione di uscita, corpo in L.L;
- 2 Misuratori volumetrici di portata tipo "ROTA YOKOGAWA", rispettivamente con campo 3,6-36 NMc/h, precisione cl.1,6,%, connessioni frangiate inox PN 40.;
- 2 Valvole di regolazione manuale tipo Burkert a otturatore conico e a sede inclinata per una perfetta regolazione compreso indicatore contagiri, corpo inox.;
- 2 Valvole unidirezionali di non ritorno a bassa perdita di carico

2.4 Linea Idrogeno

La linea idrogeno proviene dalla centrale di decompressione del gas, direttamente collegata ai carri bombolai di capacità complessiva pari a 9600Nmc alla pressione di 200bar. All'interno della centrale di decompressione l'idrogeno subisce una riduzione di pressione fino a 10 bar per poi essere inviata al gruppo speciale di miscelazione ed al combustore catalitico per l'alimentazione in cella.

Di seguito si riportano i componenti posti lungo la linea Idrogeno:

- Valvola di intercettazione a sfera in ingresso, tipo Wafer DN20 PN25 esecuzione acc. inox 304;
- Manometro indicante la pressione di ingresso diam 63 mm scala 0-25 bar completo di valvola di esclusione;
- Filtro a Y diam. $\frac{3}{4}$ ", corpo in bronzo, elemento sinterizzato 50 Micron;
- Regolatore di pressione tipo R123C1, con pressione in uscita regolabile fino a 6 bar da rid. pilota a reliving, portata oltre 100 NMc/h, completo di manometro indicante la pressione di uscita, corpo IN BRONZO;
- Misuratore volumetrici di portata tipo "ROTA YOKOGAWA", campo 10-105 NMc/h, precisione cl.1,6,%, connessioni frangiate inox PN 40;
- Valvola di regolazione manuale tipo Burkert a otturatore conico e a sede inclinata per una perfetta regolazione compreso indicatore contagiri, corpo inox;
- Valvola unidirezionale di non ritorno a bassa perdita di carico

2.5 Linee miscelate di uscita dal Rack di miscelazione

Il gruppo di miscelazione è direttamente collegato, attraverso piping in cavidotti armati, al gassificatore Hydrosyn in maniera tale da regolare le portate e/o le composizioni di syngas da gassificazione in funzione delle diverse esigenze dei carichi applicati alla cella e, durante le fasi di start up, provvede al condizionamento della stessa con le miscele di gas catodico e anodico richieste dalla AFCo.

Le 2 Linee di miscelazione sono cadauna costituite da un barilotto di miscelazione realizzato in acc. inox 304, valvole di intercettazione a sfera in uscita tipo Wafer DN50 PN25 e DN25 PN 25, esecuzione acc. Carb. e inox 304 e da manometri indicanti le pressioni di uscita 0-10 bar completi di valvola di esclusione.

Le tubazioni realizzate di collegamento tra i singoli circuiti costituenti il pannello di miscelazione sono in acc. inox Aisi 304 EU per tutte le linee, raccorderia/flange in acc carb. e inox 304, saldature a TIG, inoltre il pannello è dotato di un sensore in grado di rilevare eventuali fughe di idrogeno completo di elettronica di comando installata all'interno della sala controllo e di una valvola di blocco installata sulla linea di distribuzione idrogeno.

3 Piping meccanico impianto MCFC alimentato da syngas

In condizioni di esercizio il syngas richiede un riscaldamento fino alla temperatura di circa 300°C prima di essere inviato in cella. Lo stesso dicasi per la miscela catodica, sebbene solo il condizioni di start-up; pertanto le due correnti, anodica e catodica in uscita dal pannello di miscelazione vengono preventivamente preriscaldate, mediante l'ausilio dei rispettivi riscaldatori corazzati di potenza 30kW per l'anodico e 250kW per il catodico, come mostrato nella figura 3 prima di essere inviati in cella:

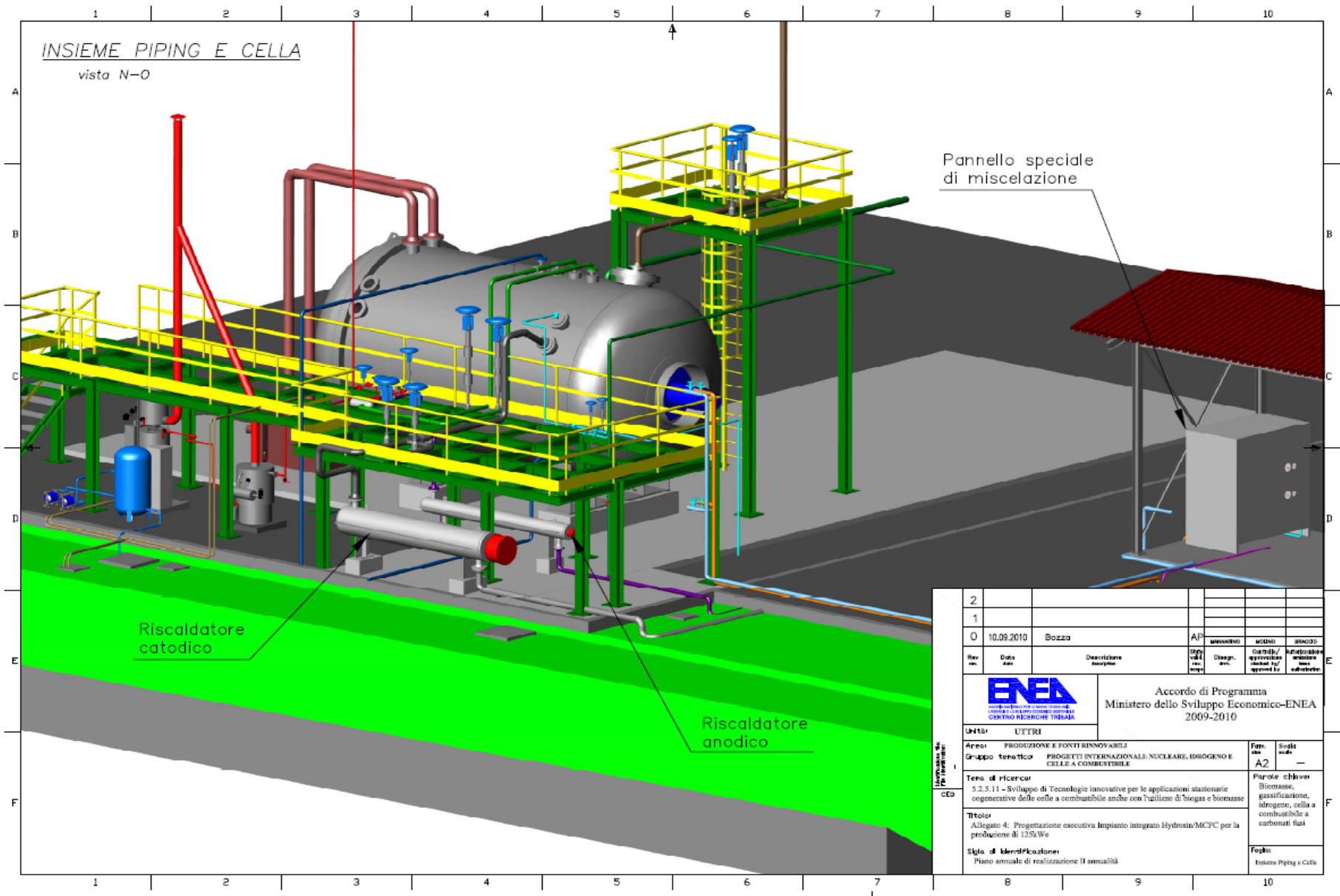


Figura 3: Rendering dell'impianto a celle a combustibile

Per ciò che concerne il piping di collegamento tra il gassificatore Hydrosyn e la cella a combustibile, esso consta di 6 linee principali e 2 linee ausiliari, come di seguito descritto:

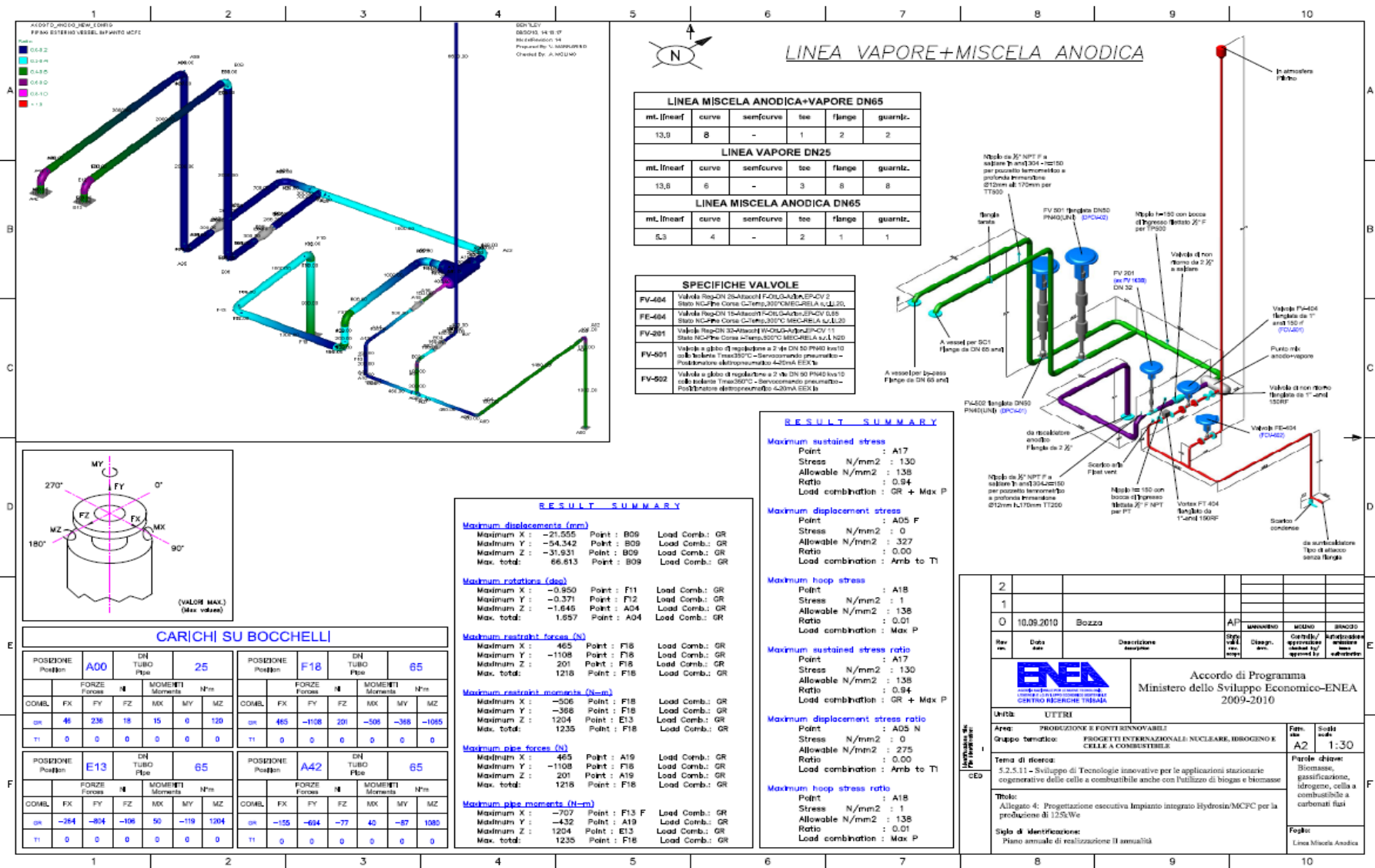
Linee Principali:

- Linea Camino;
- Linea Miscela Anodica;
- Linea Miscela Anodica post miscelazione con vapore;
- Linea Vapore;
- Linea Miscela Catodica;
- Linea Idrogeno

Linee Ausiliari:

- Linea Azoto;
- Linea Aria.

Per le linee sottoposte a sollecitazione termomeccanica quali la linea miscela catodica e anodica in allegato 1 e 2 vengono riportate i risultati dell'analisi di stress sia per il tratto anodico che catodico al fine di definire la schedula, il materiale idoneo ed il tipo e posizionamento dei compensatori che soddisfi la normativa 31.3 della ASME.



LINEA MISCELA ANODICA+VAPORE DN65					
mt. lineaf	curve	semcurve	tee	flange	guarniz.
13,0	8	-	1	2	2

LINEA VAPORE DN25					
mt. lineaf	curve	semcurve	tee	flange	guarniz.
13,8	6	-	3	8	8

LINEA MISCELA ANODICA DN65					
mt. lineaf	curve	semcurve	tee	flange	guarniz.
5,3	4	-	2	1	1

SPECIFICHE VALVOLE	
FV-404	Valvola Reg-DN 25-Attorno F-COLOMBA-EP-DV 2 Stato NC-Pne Corso Cuneo,350°C MISCELA s.L. N20.
FE-404	Valvola Reg-DN 15-Attorno F-COLOMBA-EP-DV 2 Stato NC-Pne Corso Cuneo,350°C MISCELA s.L. N20.
FV-301	Valvola Reg-DN 25-Attorno F-COLOMBA-EP-DV 1 Stato NC-Pne Corso Cuneo,350°C MISCELA s.L. N20.
FV-501	Valvola a globo di regolazione a 2 vie DN 50 PN40 Kv10 collettore Triac350°C - Servomeccanismo pneumatico - Posizionatore elettropneumatico 4-20mA EEX 1.
FV-502	Valvola a globo di regolazione a 2 vie DN 50 PN40 Kv10 collettore Triac350°C - Servomeccanismo pneumatico - Posizionatore elettropneumatico 4-20mA EEX 1.

RESULT SUMMARY

Maximum sustained stress
 Point : A17
 Stress N/mm2 : 130
 Allowable N/mm2 : 138
 Ratio : 0.94
 Load combination : GR + Max P

Maximum displacement stress
 Point : A05 F
 Stress N/mm2 : 0
 Allowable N/mm2 : 327
 Ratio : 0.00
 Load combination : Arb to T1

Maximum hoop stress
 Point : A18
 Stress N/mm2 : 1
 Allowable N/mm2 : 138
 Ratio : 0.01
 Load combination : Max P

Maximum sustained stress ratio
 Point : A17
 Stress N/mm2 : 130
 Allowable N/mm2 : 138
 Ratio : 0.94
 Load combination : GR + Max P

Maximum displacement stress ratio
 Point : A05 N
 Stress N/mm2 : 0
 Allowable N/mm2 : 275
 Ratio : 0.00
 Load combination : Arb to T1

Maximum hoop stress ratio
 Point : A18
 Stress N/mm2 : 1
 Allowable N/mm2 : 138
 Ratio : 0.01
 Load combination : Max P

RESULT SUMMARY

Maximum displacements (mm)
 Maximum X : -21.555 Point : B09 Load Comb.: GR
 Maximum Y : -54.342 Point : B09 Load Comb.: GR
 Maximum Z : -31.931 Point : B09 Load Comb.: GR
 Max. total: 66.613 Point : B09 Load Comb.: GR

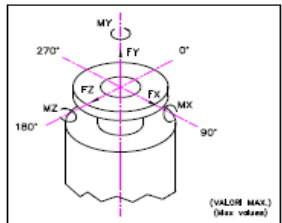
Maximum rotations (deg)
 Maximum X : -0.950 Point : F11 Load Comb.: GR
 Maximum Y : -0.371 Point : F12 Load Comb.: GR
 Maximum Z : -1.645 Point : A04 Load Comb.: GR
 Max. total: 1.657 Point : A04 Load Comb.: GR

Maximum restraint forces (N)
 Maximum X : 465 Point : F16 Load Comb.: GR
 Maximum Y : -1108 Point : F16 Load Comb.: GR
 Maximum Z : 201 Point : F16 Load Comb.: GR
 Max. total: 1218 Point : F16 Load Comb.: GR

Maximum restraint moments (N-m)
 Maximum X : -306 Point : F18 Load Comb.: GR
 Maximum Y : -398 Point : F18 Load Comb.: GR
 Maximum Z : 1204 Point : E13 Load Comb.: GR
 Max. total: 1235 Point : F18 Load Comb.: GR

Maximum pipe forces (N)
 Maximum X : 465 Point : A19 Load Comb.: GR
 Maximum Y : -1108 Point : F16 Load Comb.: GR
 Maximum Z : 201 Point : A19 Load Comb.: GR
 Max. total: 1218 Point : F16 Load Comb.: GR

Maximum pipe moments (N-m)
 Maximum X : -707 Point : F13 F Load Comb.: GR
 Maximum Y : -432 Point : A19 Load Comb.: GR
 Maximum Z : 1204 Point : E13 Load Comb.: GR
 Max. total: 1235 Point : F16 Load Comb.: GR



(VALOR MAX.)
(Max values)

CARICHI SU BOCCELLI

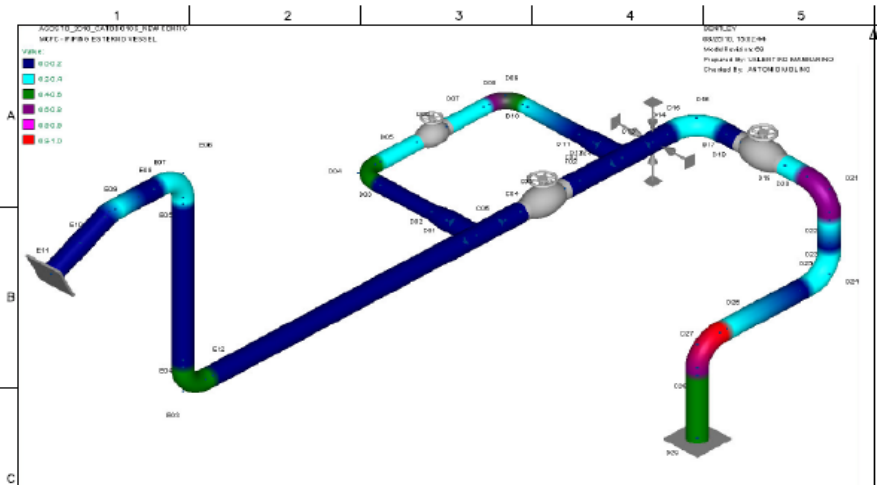
CARICHI SU BOCCELLI											
POSIZIONE		A00				DN TUBO				25	
Position		FORZE	MOMENTI			FORZE	MOMENTI				
		FX	FY	FZ	N	MX	MY	MZ	N		
GR	46	236	18	15	0	120					
T1	0	0	0	0	0	0					

POSIZIONE		F18				DN TUBO				65	
Position		FORZE	MOMENTI			FORZE	MOMENTI				
		FX	FY	FZ	N	MX	MY	MZ	N		
GR	465	-1108	201	-508	-398	-1085					
T1	0	0	0	0	0	0					

POSIZIONE		E13				DN TUBO				65	
Position		FORZE	MOMENTI			FORZE	MOMENTI				
		FX	FY	FZ	N	MX	MY	MZ	N		
GR	-264	-84	-106	90	-119	1204					
T1	0	0	0	0	0	0					

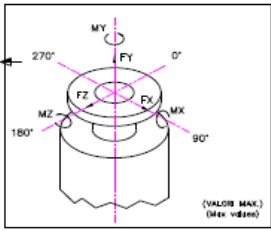
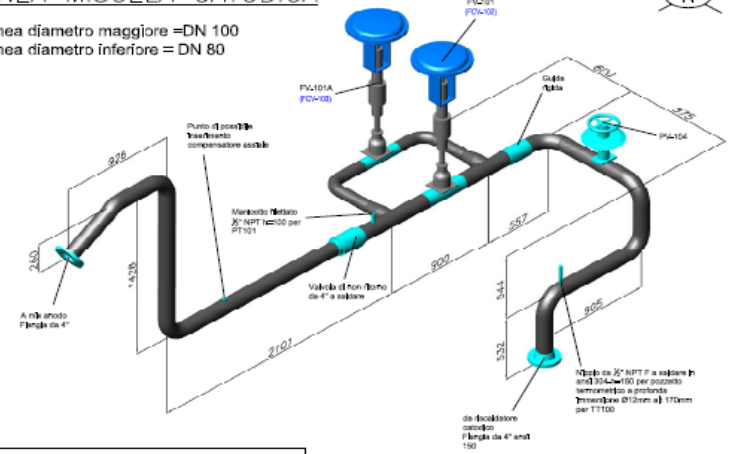
POSIZIONE		A42				DN TUBO				65	
Position		FORZE	MOMENTI			FORZE	MOMENTI				
		FX	FY	FZ	N	MX	MY	MZ	N		
GR	-155	-694	-77	40	-87	1080					
T1	0	0	0	0	0	0					

4.1 Allegato 1: Analisi delle sollecitazioni termiche corrente Anodica



LINEA MISCELA CATODICA

Linea diametro maggiore = DN 100
Linea diametro inferiore = DN 80



DATI DI PROGETTO COMPENSATORE ASSIALE DINOX TPO M. 145 DN100	
Pressione di progetto	3,5 barg
Pressione di collaudo	6 barg
Temperatura di progetto	700°C
Corso assiale compressione	22 mm
Corso laterale	13 mm
Corso angolare	0,4 mm
Rigidità assiale ($\leq 20\%$)	50 N/mm
Rigidità laterale ($\leq 20\%$)	32 N/mm
Rigidità angolare ($\leq 20\%$)	1,8 N/m°C
Spessore di fondo	1260 N/barg

RESULT SUMMARY

Maximum sustained stress
Point : A17
Stress N/mm2 : 151
Allowable N/mm2 : 136
Ratio : 1,09
Load combination : GR + Max P

Maximum displacement stress
Point : A05 F
Stress N/mm2 : 0
Allowable N/mm2 : 329
Ratio : 0,00
Load combination : Amb to T1

Maximum hoop stress
Point : A18
Stress N/mm2 : 1
Allowable N/mm2 : 136
Ratio : 0,01
Load combination : Max P

SPECIFICHE VALVOLE

FV-101	Valvola Reg-DN 100-Atotech W-013-Auton-EP-CV 350 Stato NO-Che Corso C-Temp.500°C MEC-RELA s.r.l. N20
FV-101A	Valvola Reg-DN 80-Atotech W-013-Auton-EP-CV 48 Stato NO-Che Corso C-Temp.500°C MEC-RELA s.r.l. N20
PV-104	DN100 valvola di intercettazione ad orientamento pneumatico N20

RESULT SUMMARY

Maximum displacement (mm)
Maximum X : 25,561 Point : A35 N Load Comb.: GR
Maximum Y : -81,013 Point : A07 Load Comb.: GR
Maximum Z : -34,525 Point : B09 Load Comb.: GR
Max. total: 88,398 Point : B09 Load Comb.: GR

Maximum rotations (deg)
Maximum X : -1,399 Point : F11 Load Comb.: GR
Maximum Y : -0,384 Point : F12 Load Comb.: GR
Maximum Z : -2,371 Point : A04 Load Comb.: GR
Max. total: 2,382 Point : A04 Load Comb.: GR

Maximum restraint forces (N)
Maximum X : 520 Point : F18 Load Comb.: GR
Maximum Y : -1184 Point : F18 Load Comb.: GR
Maximum Z : 273 Point : F18 Load Comb.: GR
Max. total: 1322 Point : F18 Load Comb.: GR

Maximum restraint moments (N-m)
Maximum X : -720 Point : F18 Load Comb.: GR
Maximum Y : -505 Point : F18 Load Comb.: GR
Maximum Z : 1393 Point : F13 Load Comb.: GR
Max. total: 1492 Point : F18 Load Comb.: GR

Maximum pipe forces (N)
Maximum X : 520 Point : A19 Load Comb.: GR
Maximum Y : -1184 Point : F18 Load Comb.: GR
Maximum Z : 273 Point : A19 Load Comb.: GR
Max. total: 1322 Point : F18 Load Comb.: GR

Maximum pipe moments (N-m)
Maximum X : -992 Point : F13 F Load Comb.: GR
Maximum Y : -505 Point : F16 F Load Comb.: GR
Maximum Z : 1393 Point : E13 Load Comb.: GR
Max. total: 1492 Point : F18 Load Comb.: GR

LINEA MISCELA CATODICA DN100

mt. [lineari]	curve	semicurve	tee	flange	guarniz.
9,1	6	1	4	2	2

BY-PASS LINEA MISC. CATODICA DN80

mt. [lineari]	curve	semicurve	tee	flange	guarniz.
2,1	2	-	-	-	-

CARICHI SU BOCCHELLI

TUBAZIONE sch 5S							TUBAZIONE sch 10S							
POSIZIONE	DN	FORZE		MOMENTI		MOMENTI	POSIZIONE	DN	FORZE		MOMENTI		MOMENTI	
Posizion	TUBO	FX	FY	FZ	MX		MY	Posizion	TUBO	FX	FY	FZ		MX
GR	D29	-222,4	810	71,2	-396,4	-82,2	-119,3	GR	82	30	-16	-19	42	-221
T3	E11	667,2	350,3	129	-27,1	307,8	-461,7	T3	-433	-86	-877	-439	-857	707
T4	E11	1195,8	845	231,3	-45,8	531,8	-829,8	T4	-764	-1174	-1946	-774	-1989	1247

2					
1					
0	10.09.2010	Bozza		AP	
Rev.	Data	Descrizione		DESIGN	
				Design	
				Controllo	
				Approvazione	
				Disegnato	
				Verificato	
				Approvato	
			Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico-ENEA 2009-2010		
UNITA: UTTRI			Fm. scala: A2		
Area: PROIEZIONE E FONTI RINNOVABILI			Sotto scala: 1:20		
Gruppo tematico: PROGETTI INTERNAZIONALI NUCLEARE, IDROGENO E CELLE A COMBUSTIBILE			Parole chiave: Biomasse, gassificazione, idrogeno, celle a combustibile a carbonati fusi		
Tema di ricerca: 5.2.5.11 - Sviluppo di Tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con l'utilizzo di biogas e biomasse			Foglio: Linea Miscela Catodica		
Titolo: Allegato 4: Progettazione esecutiva Impianto integrato HydroSIN/MCFC per la produzione di 125MW			Firma:		
Sigla di identificazione: Piano annuale di realizzazione II annualità			Data:		

4.2 Allegato 2: Analisi delle sollecitazioni termiche corrente Catodica

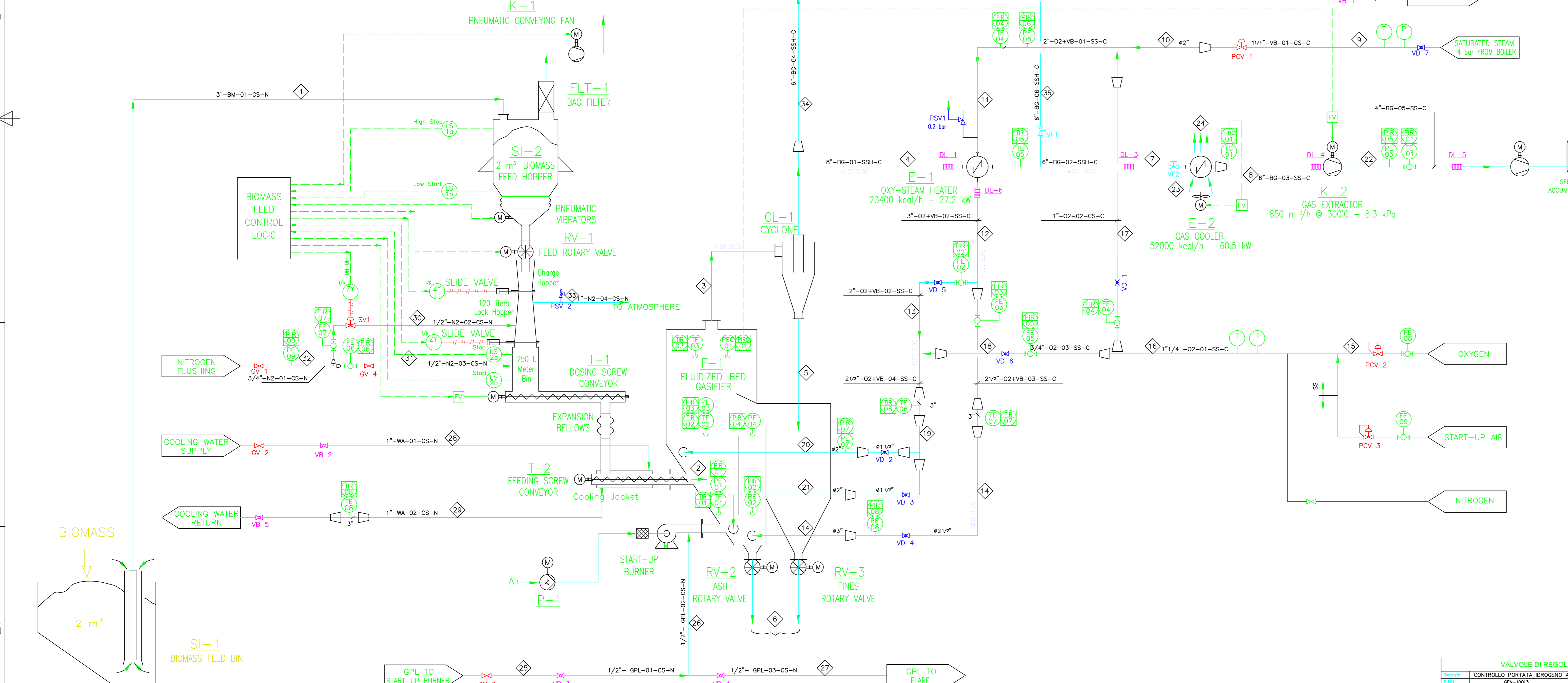
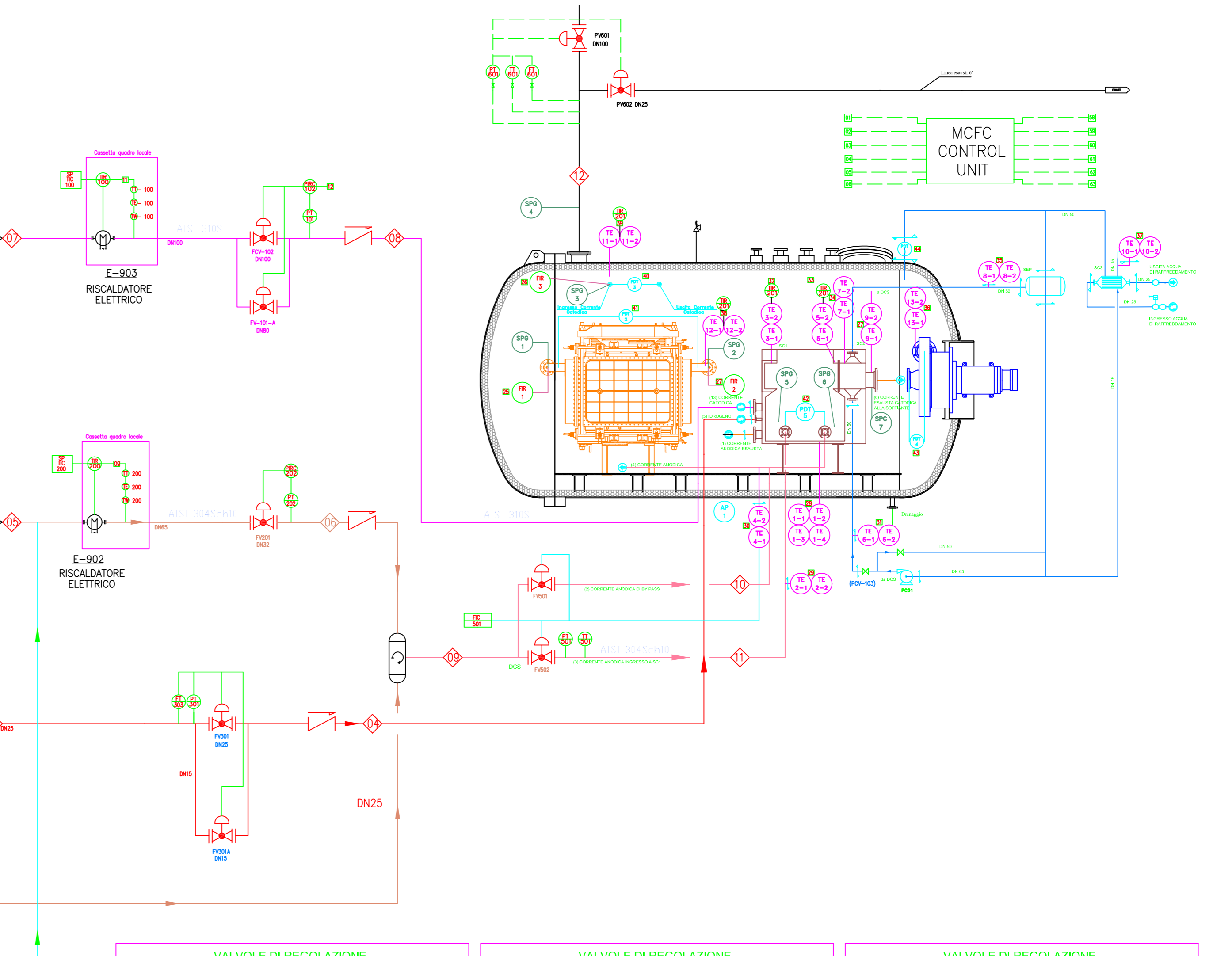
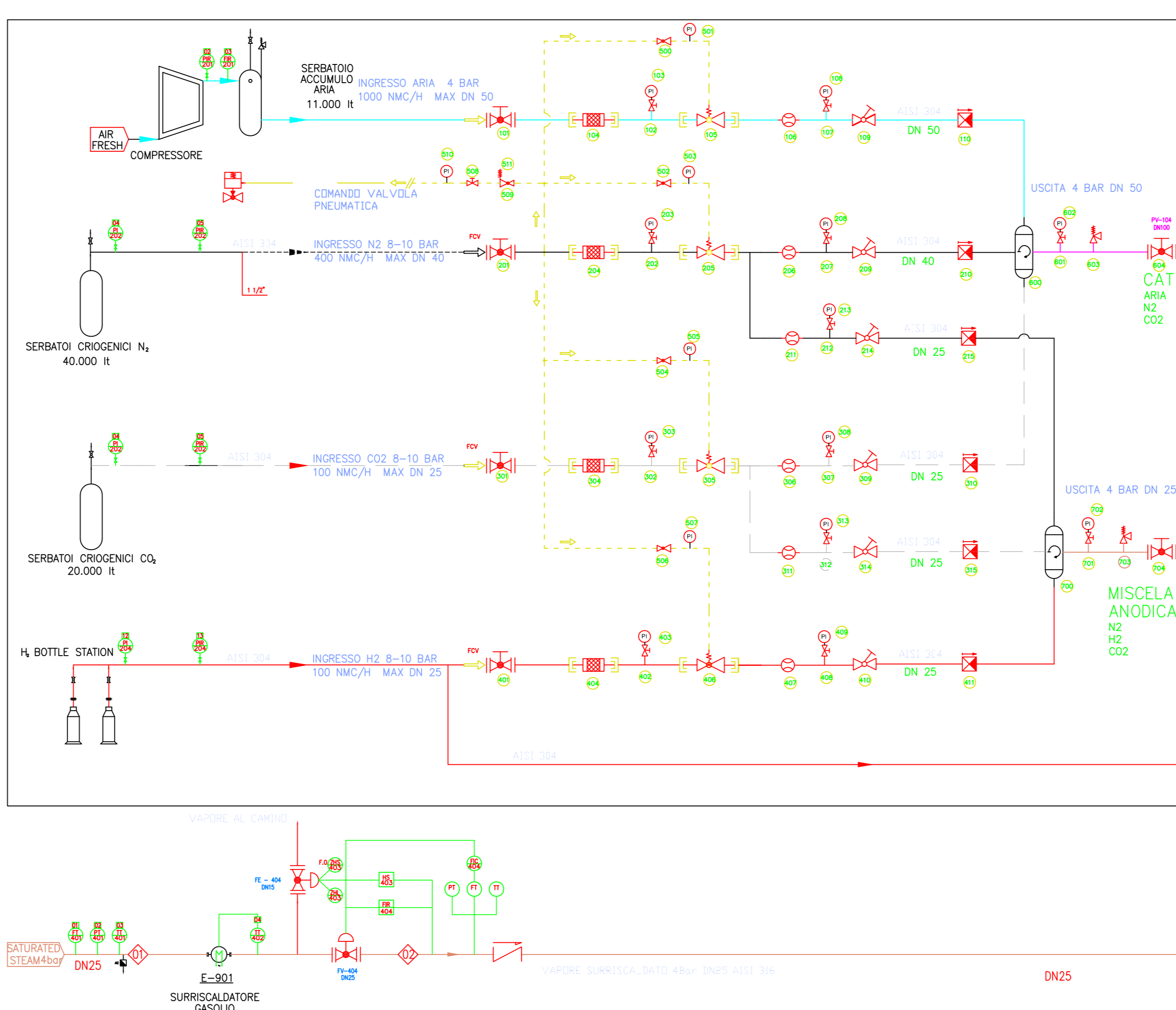
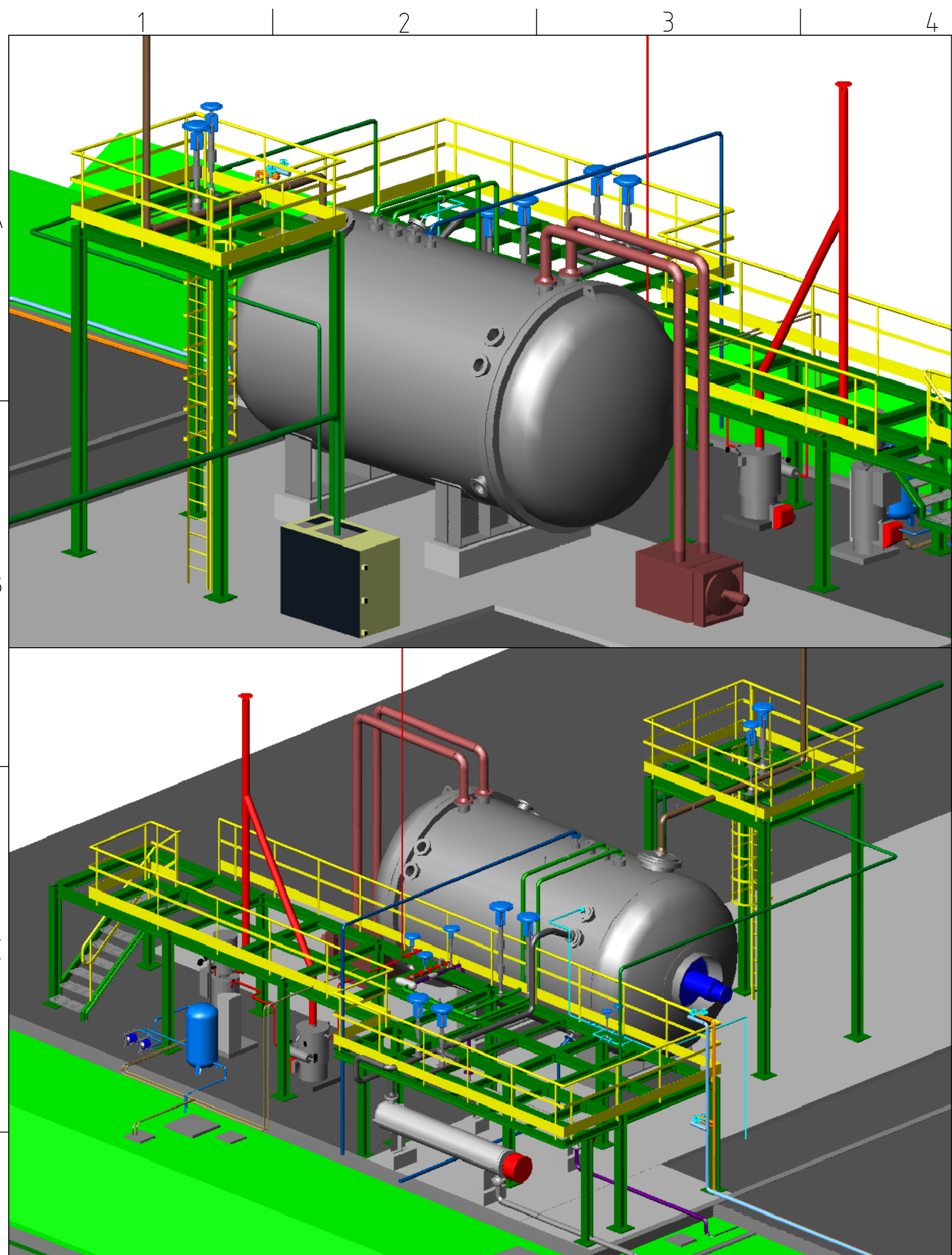
Rapporto tecnico

Alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi con gassificatori di biomasse: analisi dei sistemi di clean up del gas e accoppiamento di un gassificatore di tecnologia nazionale con uno stack di celle

Allegato 5

Piping meccanico impianto integrato gassificatore di biomassa
Hydrosyn - cella a combustibile a carbonati fusi

A. Molino - G. Fiorenza



VALVOLE DI REGOLAZIONE		VALVOLE DI REGOLAZIONE		VALVOLE DI REGOLAZIONE	
CONTROLLO PORTATA BIOMASSO ANODO		CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE		CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE	
GEN-1003	FV301	GEN-1003	FV101	GEN-1003	FV201
CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX	
CONDIZIONI DI PROGETTO Pressione di progetto: 10 Temperatura: 10 Velocità: 10 Dimensione flange: DN25 Dimensione tubo: DN25 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI DI PROGETTO Pressione di progetto: 10 Temperatura: 10 Velocità: 10 Dimensione flange: DN25 Dimensione tubo: DN25 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI DI PROGETTO Pressione di progetto: 10 Temperatura: 10 Velocità: 10 Dimensione flange: DN25 Dimensione tubo: DN25 Materiali: ACC INOX	

Rev	Data	Descrizione	Stato	Disegn.	Verif.	Aut.	Approvazione
0	10.09.2010	Bozzo	AP	manmano	MD.MD	BRACCO	

VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV301A		VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV101A		VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV201A	
CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX	

VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV301A		VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV101A		VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV201A	
CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX	

VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV301A		VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV101A		VALVOLE DI REGOLAZIONE CONTROLLO PORTATA ARIA DAL COMPRESSORE GEN-1003 FV201A	
CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX		CONDIZIONI OPERATIVE Aperto: 10 Chiuso: 10 Parti interne: ANS150 Parti esterne: ANS150 Flange: ANS150 Materiali: ACC INOX	

ENEA
 Accordo di Programma
 Ministero dello Sviluppo Economico-ENEA
 2009-2010

UTTRI
 Gruppo tematico: PROIEZIONE E FONTI RINNOVABILI
 Progetti Internazionali: NUCLEARE, IDROGENO E CELLE A COMBUSTIBILE

Tema di ricerca: 2.2.1.1 - Sviluppo di Tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con l'utilizzo di biogas e biomasse

Titolo: Piping Meccanico Impianto integrato Gasificatore di biomassa HydroSyn-cella a combustibile a carbonati fusi

Firma: [Signature] Scalo: [Signature]
 AD: [Signature]

Foglio: 0,5 Di: [Signature]

Rapporto tecnico

Alimentazione di celle a combustibile a carbonati fusi con gassificatori di biomasse: analisi dei sistemi di clean up del gas e accoppiamento di un gassificatore di tecnologia nazionale con uno stack di celle

Allegato 6

Piping elettro - strumentale impianto integrato gassificatore di
biomassa Hydrosyn - cella a combustibile a carbonati fusi

A. Molino - G. Fiorenza

